



Filipa Garrido Leite

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de novos produtos
explosivos para aplicações subterrâneas e
de pré-corte, e redução de custos dos
produtos existentes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso,
Senior Product Implementation and Support Technologist,
Orica Mining Services Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva,
Investigador Auxiliar do Departamento de Química, Faculdade
de ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Madalena Dionísio Andrade
Arguente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2018

Filipa Garrido Leite

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de novos produtos explosivos para
aplicações subterrâneas e de pré-corte,
e redução de custos dos produtos existentes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Maria Beatriz Carrasquinho Afonso, Senior Product Implementation and Support Technologist, Orica Mining Services Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva, Investigador Auxiliar do Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Madalena Dionísio Andrade

Arguente: Doutor Mário Fernando José Eusébio

Março 2018

Desenvolvimento de novos produtos explosivos para aplicações subterrâneas e de pré-corte, e redução de custos dos produtos existentes

Copyright © Filipa Garrido Leite, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha avó Ariana, minha segunda mãe

Agradecimentos

Queria, antes demais, agradecer à Orica Portugal pela oportunidade de realização do estágio e confiança depositada no envolvimento dos projetos da empresa.

À minha orientadora, a Engenheira Beatriz Afonso, por toda a orientação, disponibilidade e paciência ao longo deste trabalho.

À Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa por estes 7 anos repletos de emoções.

Ao Doutor Alexandre Paiva, pela oportunidade de elaborar esta dissertação.

A todos os colaboradores da empresa, que me acompanharam sempre bem-dispostos e prontos a ajudar. Em especial, à Rute que me acolheu e ajudou, não só dentro, como também fora da empresa.

Aos meus colegas de faculdade, em especial à Patrícia e Catarina, pela companhia e amizade durante todo o meu percurso académico.

À Inês, Joana e Maria por me motivarem e apoiarem em todos os momentos.

Por fim, queria agradecer à minha família, em especial à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão, por me darem força para continuar e me incentivarem a fazer e ser melhor.

Resumo

As emulsões explosivas, devido à sua composição, diferenciam-se dos restantes explosivos civis visto que, para além do seu elevado desempenho e custo competitivo, apresentam um nível de segurança no fabrico e aplicação, que mais nenhum explosivo consegue garantir atualmente.

A competitividade é o principal desafio enfrentado pelas empresas no seu dia-a-dia, mas é também a grande motivadora para a inovação, levando à constante necessidade de desenvolvimento e melhoria de produtos.

Com vista à otimização dos produtos e redução de custos, foram realizados testes para avaliar alterações quer no sensibilizante, quer na solução oxidante utilizadas. Assim como, com o objetivo de satisfazer as necessidades dos clientes, foram testados novos produtos desenvolvidos para aplicação em pré-corte, uma emulsão encartuchada contendo cordão detonante e, para aplicações subterrâneas, uma nova gama de emulsão bombeada.

Foram preparadas em laboratório várias formulações de emulsões explosivas a fim de verificar as suas características e propriedades, sendo as mais relevantes para o desempenho do explosivo, a sensibilidade e a velocidade de detonação.

Dos testes realizados com o sensibilizante concluiu-se que este parâmetro já se encontra otimizado, não sendo possível utilizá-lo para a redução de custos.

Quanto aos testes com as novas soluções oxidantes concluiu-se que as suas composições não se adequam ao fabrico de emulsões explosivas.

Quer para as emulsões bombeadas testadas, quer para o produto para aplicação em pré-corte conseguiram-se verificar as características necessárias para a sua aprovação e comercialização.

Palavras-chave: emulsões explosivas; sensibilizante; solução oxidante; sensibilidade; velocidade de detonação.

Abstract

Emulsion explosives differentiate from other civil explosives due to their composition. In addition to the high performance and competitive cost, they present a level of safety in the manufacture and application, which no other explosive can guarantee nowadays.

Competitiveness is the main challenge faced by companies on a daily basis, but it is also the great motivator for innovation. This leads to the constant need for product development and improvement.

To optimize products and reduce costs, tests were carried out to evaluate changes in both the sensitizer and the oxidant solution used. Also, to meet customers' needs, new products were developed for pre-cutting - a packaged emulsion containing detonating cord, and for underground applications - a new range of bulk emulsion, were tested.

Several formulations of emulsion explosives were prepared in the laboratory in order to verify their characteristics and properties, being the most relevant for the performance of the explosive, the sensitivity and the velocity of detonation.

From the tests carried out with the sensitizer it was concluded that this parameter is already optimized and cannot be used to reduce costs.

As for the new oxidizing solutions tests, it was concluded that their compositions are not suitable for the manufacture of explosive emulsions.

For both the bulk emulsions and the product for pre-cut application tested, the characteristics necessary for its approval and commercialization were verified.

Keywords: Emulsion explosives; sensitizer; oxidizing solutions; sensitivity; velocity of detonation.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Explosivos	1
1.2.	Emulsões explosivas	2
1.2.1.	Componentes das emulsões explosivas	3
1.2.2.	Propriedades das emulsões explosivas	4
1.3.	Sistemas de iniciação	11
1.3.1.	Detonadores.....	11
1.3.2.	Cordão detonante	12
1.3.3.	Explosores	13
1.4.	Orica.....	13
1.4.1.	Produtos explosivos	13
1.4.2.	Classificação das substâncias.....	14
2.	Materiais e métodos	17
2.1.	Preparação da matriz	17
2.2.	Preparação do produto final	17
2.3.	Determinação da velocidade de detonação	17
2.4.	Segurança e confiança a temperaturas extremas	17
2.5.	Teste da permanência	17
2.6.	Determinação da resistência à água.....	17
2.7.	Teste do duplo tubo	18
2.8.	Determinação da massa volúmica	18
2.8.1.	Método a granel	18
2.8.2.	Método de imersão.....	18
2.8.3.	Picnómetro a gás.....	18
2.9.	Determinação da viscosidade.....	18
2.10.	Análise microscópica	18
3.	Projetos.....	19
3.1.	Alterações a nível do sensibilizante	19
3.1.1.	Otimização da quantidade do sensibilizante A	19
3.1.2.	Novo fornecedor de microesferas de plástico	23
3.1.3.	Nova referência de sensibilizante A.....	24
3.2.	Marcação CE	29
3.2.1.	Produto Z.....	29
3.2.2.	Produto K	35
3.3.	Alteração do óleo na gama Y	37
3.4.	Soluções W	39
4.	Conclusões.....	43
5.	Proposta de trabalho futuro.....	45
6.	Referências bibliográficas.....	47
7.	Apêndices	49

7.1.	Apêndice A - Resultados das alterações a nível do sensibilizante.....	49
7.2.	Apêndice B - Resultados da marcação CE do produto Z.....	50
7.3.	Apêndice C - Resultados da marcação CE do produto K	51
8.	Anexos.....	53
8.1.	Anexo I - Procedimentos internos	53
8.2.	Anexo II - Fichas técnicas dos produtos	54
8.3.	Anexo III - Fichas de especificação dos produtos	55

Índice de figuras

Figura 1.1: Triângulo dos explosivos. Adaptado de [10]	1
Figura 1.2: Comportamento reológico dos fluídos. Adaptado de [8]	5
Figura 1.3: Velocidade de detonação em função da massa volúmica (confinado) ^[4]	6
Figura 1.4: Quantidade de microbalões no explosivo em função da massa volúmica e do diâmetro dos microbalões ^[4]	7
Figura 1.5: Velocidade de detonação em função da massa volúmica (desconfinado) ^[4]	8
Figura 1.6: Velocidade de detonação em função do diâmetro do cartucho de diferentes emulsões explosivas ^[4] ..	8
Figura 1.7: Detonador elétrico ^[10]	11
Figura 1.8: Cordão detonante ^[10]	12
Figura 1.9: ANFO ^[10]	14
Figura 1.10: Emulsão explosiva encartuchada.....	14
Figura 3.1: Gráfico da VOD do produto A em função da massa volúmica	20
Figura 3.2: Exemplo de detonação incompleta	20
Figura 3.3: Gráfico da VOD do produto Y em função da massa volúmica	21
Figura 3.4: Observação ao microscópio de matriz os microbalões A , com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).	22
Figura 3.5: Observação ao microscópio de matriz com os microbalões B, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).	23
Figura 3.6: Observação ao microscópio de matriz com microbalões C, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).	24
Figura 3.7: Observação ao microscópio de matriz com microbalões A, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).	24
Figura 3.8: Gráfico da VOD do produto X de diâmetro grande em função da massa volúmica	25
Figura 3.9: Gráfico da VOD do produto X de diâmetro pequeno em função da massa volúmica	26
Figura 3.10: Gráfico da VOD do produto Y de diâmetro grande em função da massa volúmica	26
Figura 3.11: Gráfico da VOD do produto Y de diâmetro pequeno em função da massa volúmica.....	27
Figura 3.12: Gráfico da VOD do produto X em função da massa volúmica	27
Figura 3.13: Gráfico da VOD do produto Y em função da massa volúmica	28
Figura 3.14: Observação ao microscópio de matriz com a referência de A atual, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).	28
Figura 3.15: Observação ao microscópio de matriz com a nova referência de A, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).	29
Figura 3.16: Gráfico da distância (de detonação) de sonda percorrida ao longo do tempo pelo produto Z a temperatura negativa.....	31
Figura 3.17: Placas de testemunho após detonação do produto Z a temperatura negativa (A) e temperatura ambiente (B).....	32
Figura 3.18: Placa de testemunho após detonação	33
Figura 3.19: Cenário após a detonação	33
Figura 3.20: Representação gráfica do diâmetro externo em função do comprimento do tubo a partir do ponto de iniciação da detonação	34
Figura 3.21: Resultado da primeira tentativa de preparação da matriz com a solução A	40
Figura 3.22: Matrizes resultantes com as soluções A (esquerda) e B (direita)	40
Figura 3.23: Cartuchos restantes de detonações não completas das formulações A (esquerda) e B (direita)	41

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Especificações de massa volúmica e VOD dos produtos X e Y	19
Tabela 3.2: Percentagem teórica de A utilizada para diferentes massas volúmicas de produto X e produto Y	21
Tabela 3.3: VODs do produto X contendo Sensibilizante A com diferentes massas volúmicas.....	22
Tabela 3.4: VODs do produto X contendo A e C	23
Tabela 3.5: Plano de testes para a marcação CE do produto Z	30
Tabela 3.6: Massas volúmicas de imersão do produto Z.....	33
Tabela 3.7: Tubos de testemunho após teste do duplo tubo ao produto Z a frio com diferentes cordões detonantes no seu interior.....	35
Tabela 3.8: Plano de Testes para a Marcação CE do produto K	37
Tabela 3.9: Massas volúmicas do produto K.....	37
Tabela 3.10: Características das matrizes de produto L com diferentes óleos	38
Tabela 3.11: Especificações da pré-mistura do produto J.....	38
Tabela 3.12: Viscosidades dos produtos a granel com diferentes óleos	39
Tabela 3.13: Composições das soluções A e B.....	39
Tabela 3.14: Formulação da matriz.....	39
Tabela 3.15: Características das matrizes obtidas com as amostras e as soluções produzidas, A e B	41
Tabela 3.16: Resultados da sensibilidade ao reforçador dos produtos com as soluções A e B	41

Lista de Siglas

MB - Microbalões

NA - Nitrato de amónio

OB - Balanço de oxigénio (do inglês *oxygen balance*)

PETN - Tetranitrato de pentaeritrina ou pentrite (do inglês *pentaerythritol tetranitrate*)

VOD - Velocidade de detonação (do inglês *velocity of detonation*)

1. Introdução

1.1. Explosivos

Um explosivo é um composto ou mistura química que pode ser iniciado por uma fonte de energia térmica (calor) ou mecânica (choque, impacto ou fricção) ou uma combinação dessas condições. Após a ignição, decompõe-se rapidamente numa explosão, havendo uma libertação rápida de calor e grandes quantidades de gases de alta pressão que se expandem rapidamente com força suficiente para superar as forças de confinamento. Se a energia libertada pela explosão for convertida em trabalho provoca fragmentação e/ou deslocamento da rocha, vibração no solo e explosão de ar ^[1,2].

O triângulo de explosivos (Figura 1.1) contém o oxidante, o combustível e o calor.

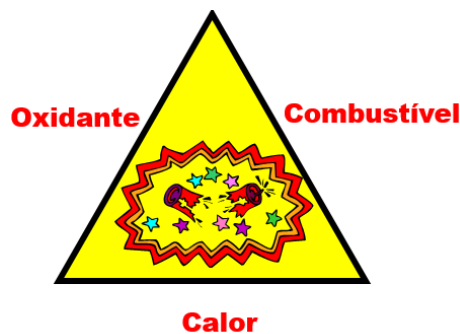


Figura 1.1: Triângulo dos explosivos. Adaptado de [10]

Existem três reações químicas dos explosivos em função da velocidade de decomposição:

- A combustão é uma reação lenta, entre o combustível e o oxigénio do ar. Esta reação desenvolve-se na ordem de m/s e é assinalada pela libertação de calor, luz e gases;
- A deflagração é uma reação química, em que a parte combustível e a parte comburente do produto explosivo reagem de forma mais rápida que na combustão (ordem das centenas de m/s), libertando grande quantidade de calor e luz e originando um considerável aumento da pressão (entre 3 a 5 kbar). Este tipo de reação é característico das composições pirotécnicas e tem uma grande força de impulsão;
- A detonação é uma reação de alta velocidade (na ordem de km/s), caracterizada pela propagação, a velocidade supersónica, de uma onda de choque no material fresco, gerando de um modo quase instantâneo altas pressões (centenas de kbar) e gases a alta temperatura ^[1].

Tipos de explosivos

É possível estabelecer diferentes tipos de classificação para caracterizar os produtos explosivos.

Se se tomar como referência a potência podem ser agrupados em altos e baixos explosivos. Dentro dos altos explosivos, de acordo com a sensibilidade à iniciação estes podem ser classificados como explosivos primários, secundários e terciários.

Os explosivos primários são explosivos que sob o efeito de um pequeno estímulo (detonador pirotécnico) entram rapidamente em regime de detonação (ex.: fulminato de mercúrio).

Os explosivos secundários são explosivos que não detonam facilmente, precisam de ser iniciados por estímulos bastante mais fortes. A sua decomposição química está associada a uma maior e mais rápida libertação de energia comparativamente aos explosivos primários (ex.: TNT, dinamite, ANFO, emulsões, hidrogéis).

Os explosivos terciários são explosivos difíceis de iniciar. Só uma energia muito elevada pode produzir a sua iniciação.

Os baixos explosivos podem dividir-se em propergóis (líquidos ou sólidos) e pirotécnicos (ex.: pólvora negra, termite).

Entre os explosivos podemos ainda distinguir entre os de uso militar e os de uso civil (explosivos industriais).

Quanto aos explosivos industriais estes podem ser deflagrantes ou detonantes de acordo com a velocidade de decomposição. Até aos 1000 - 1500 m/s são considerados deflagrantes, depois deste valor passam a detonar. Os primeiros incluem pólvoras, compostos pirotécnicos e compostos propulsores. Os segundos geralmente são subdivididos em duas categorias, primários e secundários.

Os primários detonam por ignição de uma fonte, como chama, faísca, impacto ou outros meios que produzam calor suficiente. São usados para iniciar os secundários, por terem energia e sensibilidade elevadas.

Os secundários são menos sensíveis, exigindo um detonador e, em alguns casos, um reforçador suplementar. Estes são mais potentes que os primários, sendo utilizados como carga de fundo no desmonte de rochas.

Alguns explosivos podem ser primários e secundários, dependendo das condições de uso ^[1,3].

1.2. Emulsões explosivas

Em 1968, nos EUA, foi produzida a primeira emulsão explosiva. Três anos depois, foram produzidas, na Índia, as primeiras quantidades comerciais de emulsão explosiva encartuchada de grande diâmetro com sensibilidade ao reforçador. Poucos anos depois, surgiram as emulsões bombeadas e, mais tarde, também ficaram disponíveis os produtos sensíveis ao detonador de pequeno diâmetro para a indústria de mineração.

Inicialmente, as emulsões explosivas traziam alguns problemas a nível da estabilidade e sensibilidade ao armazenamento, assim como, dificuldades de processo e problemas de segurança. Ao longo dos últimos anos, esses problemas foram resolvidos e, hoje em dia, a tecnologia das emulsões explosivas considera-se amadurecida e bem estabelecida no mercado dos explosivos.

As emulsões são uma classe de sistemas dispersos constituídos por duas fases imiscíveis. As gotículas de líquido (a fase dispersa) são dispersas num meio líquido (a fase contínua). Podem distinguir-se várias classes de emulsão, nomeadamente óleo em água (O/W), água em óleo (W/O) e óleo em óleo (O/O). Para dispersar dois líquidos imiscíveis, é necessário um terceiro componente, nomeadamente o emulsionante; a escolha do emulsionante é crucial não só para a formação da emulsão, mas também para a sua estabilidade a longo prazo. Para preparar uma emulsão, são necessários óleo, água, emulsionante e energia.

As emulsões explosivas, uma categoria de explosivos industriais, são emulsões de água em óleo (W/O), onde a fase descontínua é a solução oxidante (sais oxidantes em água) e a mistura combustível é a fase contínua. Ainda assim, a simples dispersão das duas fases para formar uma emulsão não é suficiente para fazer um explosivo. Sensibilizantes sob a forma de microbolhas dispersas ou microesferas de um material poroso têm de estar presentes na matriz da emulsão para conferir sensibilidade. Além desta emulsão, os explosivos também podem conter ingredientes como pós metálicos, líquidos orgânicos e substâncias para aumentar a densidade e a força do explosivo ^[3].

1.2.1. Componentes das emulsões explosivas

Solução oxidante

O componente principal das emulsões explosivas é a solução aquosa de sais oxidantes inorgânicos (cerca de 90% do peso do explosivo), na qual o nitrato de amónio é dissolvido em água através do aquecimento, podendo ser incluídos outros oxidantes como o nitrato de sódio, perclorato de sódio e o nitrato de cálcio.

A solução de sais oxidantes inorgânicos deve conter pelo menos 60-80% de sais oxidantes inorgânicos, sendo que o nitrato de amónio deve ser pelo menos 50-70% da quantidade de solução. Quando adicionados outros oxidantes estes não excedem por norma os 25% e são normalmente inseridos na solução para diminuir a sua temperatura de cristalização, assim como para aumentar o balanço de oxigénio.

Esta solução forma a fase dispersa da emulsão, assim como fornece o oxidante para a reação de oxidação-redução que por sua vez liberta a energia para fazer trabalho mecânico.

O Nitrato de Amónio (NA) é um sal inorgânico cuja fórmula química é NH_4NO_3 , apresentando na forma de cristal branco quando puro. Este é eficiente, bastante acessível e de baixo custo, sendo o principal oxidante usado nas emulsões explosivas. O NA contém 60% de oxigénio, o que faz com que os materiais combustíveis queimem mais do que no ar.

A água tem um calor latente de evaporação elevado, consumindo parte da energia libertada pela explosão, isto é, diminui a sensibilidade do explosivo ao impacto, fricção, faísca; e, assim sendo, a percentagem de água deve ser limitada.

A experiência mostra que a emulsão sensível ao detonador, o seu conteúdo de água deve ser inferior a 15%, encontrando-se a percentagem ideal entre 10 e 12%. Já para emulsões não sensíveis ao detonador a percentagem ideal é maior, estando entre os 15 a 17%, nunca devendo exceder os 20% ^[4].

Mistura combustível

Outro componente importante é o combustível carbonoso que forma a fase contínua da emulsão ^[4].

Os emulsionantes desempenham também um papel essencial na formação de emulsões e, no caso das emulsões explosivas, fazem normalmente parte da fase contínua. Os emulsionantes diminuem a tensão interfacial, reduzindo a pressão e, portanto, o stress necessário para quebrar uma gotícula é reduzido. Estes também impedem a coalescência de gotas recém-formadas.

O equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) é uma expressão da atração simultânea relativa de um emulsionante para a água e para o óleo. Um emulsionante consiste numa parte hidrofílica e uma parte lipofílica. Dependendo da percentagem relativa de grupos hidrofílicos para lipofílicos, os emulsionantes assumem diferentes valores de HLB. Para produzir emulsões estáveis, dois ou mais emulsionantes com diferentes valores de HLB são frequentemente combinados ^[5].

Por norma, para emulsões do tipo água-em-óleo são utilizados emulsionantes com valor HBL de 3 a 7 [4].

Sensibilizantes

A emulsão explosiva tem ainda um componente de gases sensibilizantes que formam a fase de emulsão dispersa. Estes podem tratar-se de inclusões de gás criadas através da agitação mecânica ou de agentes químicos que reagem com a emulsão e formam bolhas, ou de micropartículas sólidas com gás retido [4].

A compressão e aquecimento adiabáticos das bolhas de ar dispersas à medida que a onda de detonação está a passar cria “pontos quentes” que aumentam a sensibilidade à detonação.

A conservação e a independência da pressão das inclusões de gás podem ser alcançadas pelos chamados microbalões (MBs), tratando-se estes de esferas de vidro ou plástico com um diâmetro médio de 40 µm (intervalo 10-100 µm). Estes eram originalmente utilizados como um enchimento para controlar a massa volúmica de produtos plásticos. Os MBs provaram produzir uma boa distribuição de bolhas de gás, aumentando consideravelmente a sensibilidade à detonação, enquanto controlam também a massa volúmica do explosivo [6].

1.2.2. Propriedades das emulsões explosivas

Massa volúmica

A massa volúmica (ρ) exprime a relação entre a quantidade de massa por unidade de volume, e é expressa em g/cm³.

A massa volúmica de um explosivo depende em grande parte da granulometria dos seus componentes. A massa volúmica afeta a sensibilidade à detonação, a velocidade de detonação e o diâmetro crítico [1].

Viscosidade

A viscosidade de um líquido mede a resistência que este oferece a fluir, podendo ser os líquidos classificados como Newtonianos e não Newtonianos.

Um líquido é Newtoniano quando a força tangencial por unidade de área entre dois planos paralelos de fluído é proporcional ao gradiente de velocidade.

O coeficiente de viscosidade (η) ou viscosidade dinâmica é dado pela seguinte equação:

$$\sigma = \eta D$$

Onde σ representa a tensão de corte, isto é, a força/área necessária para provocar o fluxo/ deformação. Quanto maior a viscosidade, maior terá de ser a tensão de corte.

D refere-se à velocidade de corte, tratando-se esta da diferença de velocidade entre 2 planos paralelos de líquidos separados por uma certa distância.

A viscosidade cinemática é a viscosidade dinâmica dividida pela massa volúmica.

Para os fluidos Newtonianos a viscosidade é constante a dada temperatura (η real), e pode ser medida através de viscosímetros com 1 velocidade de corte (ex. viscosímetro capilar)

Para os fluidos não-Newtonianos a viscosidade varia com a velocidade a dada temperatura (η aparente) e é medida através de viscosímetros com mais de 1 velocidade de corte (ex. viscosímetro rotativo de Brookfield).

Os fluidos não-Newtonianos cuja viscosidade é independente do tempo podem ser divididos em quatro categorias.

Os plásticos de Bingham são caracterizados pela existência de um valor de tensão que deve ser excedida para que o material apresente um fluxo viscoso.

Os plásticos só têm escoamento newtoniano a partir de uma tensão de corte mínima.

Os pseudoplásticos são os fluídos cuja viscosidade diminui com a velocidade de corte. As emulsões são normalmente de natureza pseudoplástica, isto é, estas fluem sob pressão.

E, por último, existem os dilatantes, que ao contrário dos pseudoplásticos, a sua viscosidade aumenta com a velocidade de corte.

Os fluidos não-Newtonianos que dependem do tempo podem ser tixotrópicos, quando a viscosidade diminui com o tempo, ou reopéxicos, se a viscosidade aumentar com o tempo ^[7].

O comportamento reológico dos vários tipos de fluidos é representado na Figura 1.2.

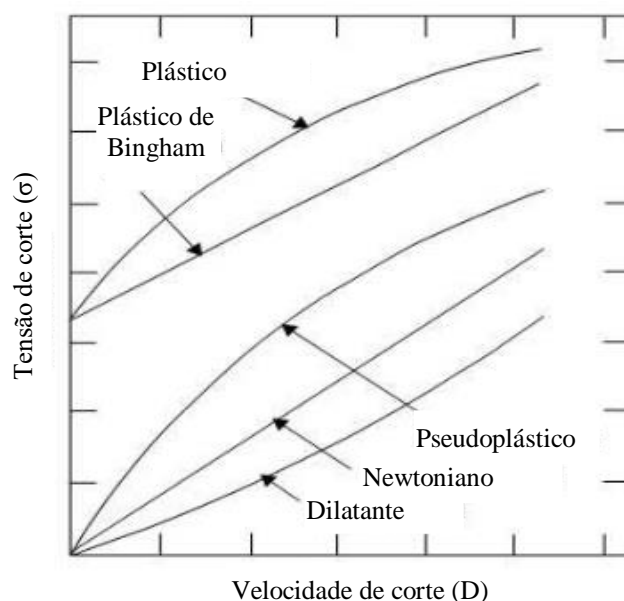


Figura 1.2: Comportamento reológico dos fluídos. Adaptado de [8]

A viscosidade depende da composição, neste caso, a relação entre a composição da fase aquosa e a da fase de combustível, assim como da temperatura, pois quanto maior a temperatura, menor a viscosidade; podendo estes parâmetros ser manipulados para obter a viscosidade desejada.

Para a mesma composição, quanto menor for o tamanho das gotículas de solução, maior a viscosidade da emulsão. Se a viscosidade da fase de combustível aumentar a uma proporção constante de oxidante para combustível, a emulsão resultante é mais espessa com maior viscosidade.

A taxa de cisalhamento é outro parâmetro importante que influencia a viscosidade das emulsões. Quanto maior a taxa de cisalhamento até certo ponto, menor é o tamanho de gotícula dispersa e mais viscosa é a emulsão formada ^[3].

Velocidade de detonação

A velocidade de detonação (VOD) é a velocidade a que se propaga a reação química ao longo do comprimento de uma carga explosiva ^[1].

Pode ser expresso como um valor confinado ou não confinado e normalmente é dado em metros por segundo (m/s). A velocidade de detonação confinada mede a velocidade a que a onda de choque viaja através de uma coluna de explosivo dentro de um furo ou outro espaço confinado. A velocidade não confinada indica esta taxa quando o explosivo é detonado ao ar livre. Como os explosivos geralmente são usados em algum grau de confinamento, o valor confinado é mais significativo ^[2].

Variações na VOD

São vários os parâmetros que influenciam a velocidade de detonação estando entre eles a massa volúmica, o tamanho das microesferas, a quantidade de pós metálicos e o diâmetro do cartucho.

Tal como mostra a Figura 1.3, à medida que aumenta a massa volúmica da carga com um determinado diâmetro finito, a VOD aumenta até um máximo com uma certa massa volúmica, e depois diminui ^[5,10].

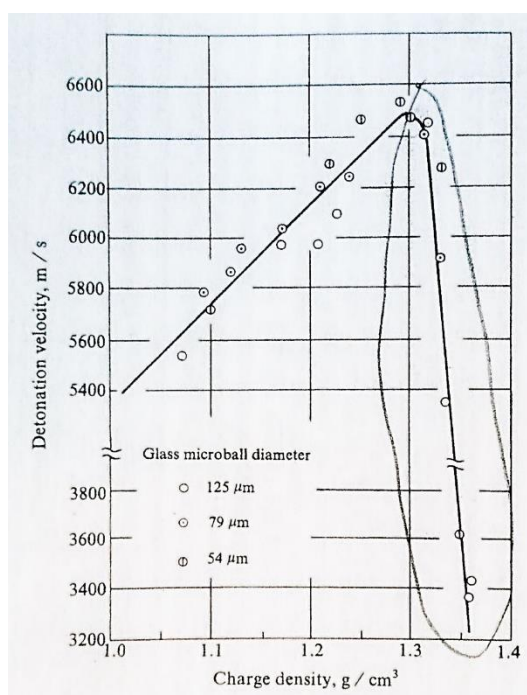


Figura 1.3: Velocidade de detonação em função da massa volúmica (confinado) ^[4]

Este comportamento pode ser explicado visto que a extensão da zona de reação aumenta com o aumento da massa volúmica das emulsões explosivas. Com o aumento da extensão da zona de reação, a VOD diminui porque a pressão e a temperatura na zona são mais afetadas pelas ondas de rarefação laterais. Em massas volúmicas relativamente baixas, o efeito da massa volúmica na VOD excede o da extensão da zona de reação. Consequentemente, a VOD aumenta com o aumento da massa volúmica. Com uma massa volúmica em que a VOD atinge o seu máximo, o efeito da extensão da zona de reação cancela

totalmente o da massa volúmica. A partir desse ponto, continuando a aumentar a massa volúmica, diminui a VOD devido ao efeito dominante da extensão da zona de reação ^[9].

Quanto ao tamanho das microesferas, uma vez que a massa volúmica efetiva dos MBs menores é maior do que a dos MBs maiores, o uso de MBs menores resulta num número maior de MBs para a mesma massa volúmica do produto final (Figura 1.4).

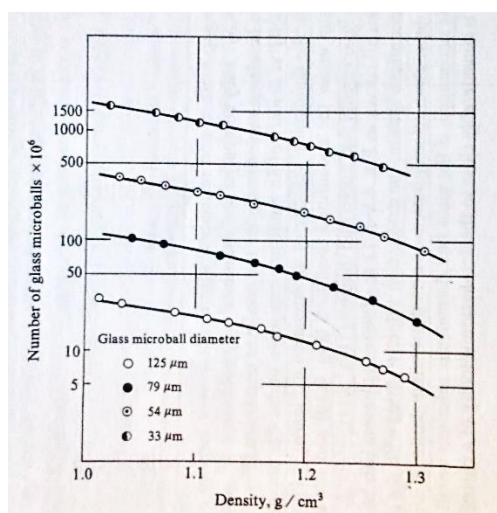


Figura 1.4: Quantidade de microbalões no explosivo em função da massa volúmica e do diâmetro dos microbalões ^[4]

Quanto ao número de MBs, sabe-se que este está intimamente ligado ao número de pontos quentes. Para uma determinada massa volúmica, à medida que o tamanho do MB diminui, o número de MBs e pontos quentes aumenta e, portanto, o espaçamento entre os pontos quentes diminui. Uma vez que as reações químicas começam nos pontos quentes, um curto espaçamento entre pontos reduz o comprimento efetivo da zona de reação. Assim, na teoria, a VOD aumenta com a diminuição do tamanho do MB ^[9]. Assim como, a VOD começa a decrescer a uma massa volúmica maior utilizando MBs com um diâmetro menor. Este efeito é apresentado na Figura 1.5.

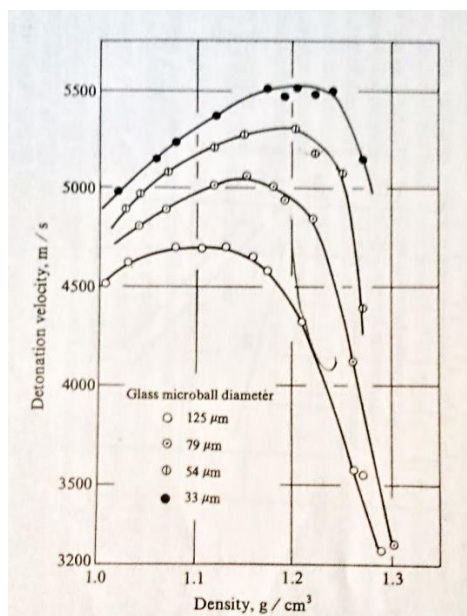


Figura 1.5: Velocidade de detonação em função da massa volúmica (desconfinado) ^[4]

Por fim, a relação entre a velocidade de detonação com o diâmetro do cartucho é quase linear, isto é, a velocidade de detonação aumenta com o aumento do diâmetro do cartucho de forma quase linear, tal como é mostrado na Figura 1.6 ^[4].

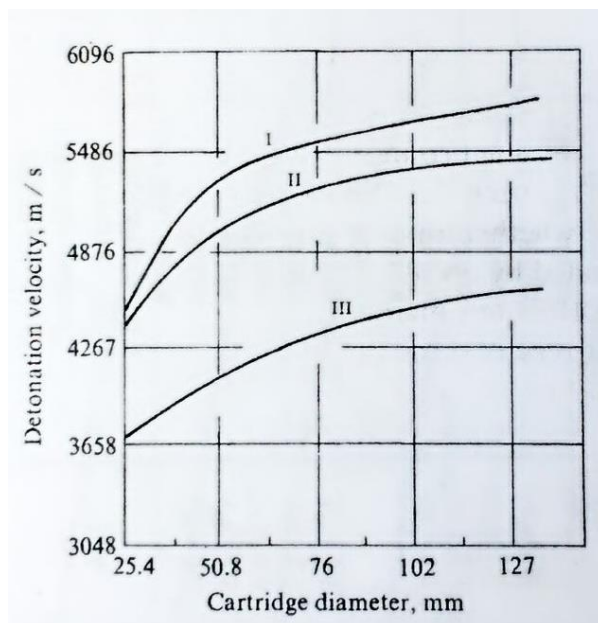


Figura 1.6: Velocidade de detonação em função do diâmetro do cartucho de diferentes emulsões explosivas ^[4]

Com a diminuição do diâmetro da carga do explosivo a VOD diminui, chegando-se a um diâmetro abaixo do qual o explosivo já não detona. Este valor, designado por diâmetro crítico, depende da natureza do confinamento ^[1].

Métodos de medição da VOD

O desempenho de explosivos depende invariavelmente da velocidade da detonação, estando estabelecido que medir a velocidade da detonação dá uma boa indicação da força e, portanto, do desempenho do explosivo. A sua medição é baseada na aplicação de algumas propriedades da onda de choque e várias técnicas de gravação de sinal ultrarrápidas. Vários métodos experimentais, aparelhos de teste e procedimentos são utilizados para a determinação experimental da velocidade de detonação, sendo alguns deles agora descritos.

No método de Dautriche, duas ondas de detonação que se propagam de ambas as extremidades da coluna explosiva através de um cordão detonante ligado a uma chapa de alumínio, colidem. A distância da marca de colisão ao ponto médio do cordão é medida, sendo esta diretamente proporcional à velocidade de detonação.

O método ótico (ou fotográfico) tem em conta que a detonação é um processo autoluminoso, possibilitando a visualização contínua da propagação da onda de detonação através de um explosivo por câmeras adequadas de alta velocidade. A velocidade de detonação é então calculada a partir da curva distância-tempo da onda de detonação obtida.

Método elétrico de pontos discretos é um método ponto a ponto em que as extremidades dos cabos do sensor são inseridas na coluna explosiva a uma distância variável, e as correspondentes extremidades são ligadas ao gravador VOD onde os sinais de início e paragem são gravados. Quando a detonação atinge o primeiro sensor, o relógio de temporização é iniciado e o seguinte sensor envia os sinais para parar quando a detonação atinge este cabo. A distância entre os cabos é conhecida e, portanto, a VOD pode ser calculada.

O método que utiliza um cabo/sonda de resistência conhecida segue basicamente a Lei de Ohm ($E = RI$) onde E = Voltagem, R = Resistência e I = Corrente. Neste método, a ionização causada pela explosão fornece circuito elétrico continuamente, causando a queda de tensão monitorada pelo instrumento, que é equivalente à mudança no valor da resistência e na corrente constante. Assim, uma queda de tensão pode ser medida instantaneamente em qualquer ponto no tempo.

O método de SLIFER (Indicação de localização em curto-circuito por frequência de ressonância elétrica) consiste num curto comprimento de cabo coaxial que funciona como sensor na coluna explosiva que está conectado ao circuito dos osciladores. Este dispositivo mostra a frequência que é controlada pelo comprimento do sensor na coluna explosiva. À medida que o comprimento do cabo diminui, a frequência de oscilação aumenta. Ao monitorar esta frequência em função do tempo, a taxa de alteração do comprimento do cabo pode ser determinada, levando diretamente à medida da VOD.

Existe ainda o método baseado na aplicação de fibra ótica. Neste método é utilizada fibra ótica que é capaz de detetar e transmitir um sinal de luz que acompanha a frente da onda de detonação. Este sinal de luz pode ser gravado por métodos óticos, ou pode ser transformado num sinal elétrico que é gravado por uma técnica adequada de gravação de sinal ultrarrápido ^[11,12].

Balanço de oxigénio

O conceito surge da reação de oxidação, que é a base para a energia explosiva. A energia explosiva ligada à produção de produtos de calor / gases depende do equilíbrio de oxigénio presente no explosivo. Isto é aplicável a misturas químicas que atuam como uma composição explosiva. O conhecimento da influência dos equilíbrios de oxigénio em propriedades explosivas ajudará na formulação de um explosivo com o melhor desempenho. O calor de reação de um explosivo atinge o seu máximo quando ele tem apenas oxigénio suficiente para converter todo o seu combustível (C, H) para este maior estado de oxidação (CO_2 , H_2O).

As emulsões explosivas contêm elementos como o carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio, assim como, podem conter alumínio, magnésio, sódio, potássio, silício, ferro e enxofre. Assim considerando 1 kg de emulsão como base e escrevendo a fórmula experimental como $C_aH_bO_cN_dX_e$ (onde a, b, c e d representa o número de átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto num molar de explosivo, respetivamente), na qual X é qualquer elemento combustível que não o carbono e o hidrogénio, pode-se calcular o balanço de oxigénio (OB) com a seguinte equação:

$$OB = \frac{\left| c - \left(2a - \frac{1}{2}b + me \right) \right| \times 16}{1000} \text{ (g/g)}$$

onde e é o número de átomos do elemento X num kg de explosivo, 16 é o peso atómico do oxigénio e m é a razão entre o número de átomos de oxigénio e do X quando o X é completamente oxidado. Por exemplo para o alumínio, como o Al é completamente oxidado para formar Al_2O_3 , o $m=3/2$. Como se assume que o nitrogénio passa a N_2 durante a explosão, este não é considerado para o balanço.

Se os balanços de oxigénio dos materiais constituintes dos explosivos forem conhecidos o balanço de oxigénio pode ser calculado pela soma dos produtos das percentagens dos ingredientes multiplicadas pelos balanços de oxigénio dos ingredientes ^[4].

Manter o balanço de oxigénio próximo a zero é o primeiro princípio seguido ao projetar bons explosivos comerciais, qualquer que seja o tipo. Isto é, para garantir que o explosivo atinja o seu potencial máximo e também que os fumos pós-detonação sejam menos tóxicos ^[3].

Quando o balanço de oxigénio é muito negativo o oxidante não é suficiente para oxidar o combustível completamente e há formação de gases tóxicos. Já quando o balanço de oxigénio é muito positivo irá sobrar oxidante depois da oxidação do agente combustível e pode haver formação de gases inflamáveis e NOx.

Os explosivos encartuchados em plástico produzem maior quantidade de fumos tóxicos que os explosivos a granel. O ANFO produz maior quantidade de vapores nitrosos que a emulsão explosiva ^[1].

Estabilidade química

A estabilidade química é a capacidade que um explosivo possui em conservar a sua constituição química face a fatores externos ou internos ^[1].

A estabilidade da emulsão está intimamente interligada com o tamanho e distribuição das partículas, sendo estes controlados pelo modo de preparação da emulsão e pelos emulsionantes utilizados. Regra geral, quanto menor o tamanho das partículas e a distribuição destas for mais homogênea, mais estável é a emulsão e mais duradouro o seu armazenamento ^[4].

Quando sujeitos a longos períodos de armazenamento, se houverem variações da humidade, luz, temperatura, os explosivos podem perder as suas características. Assim sendo, estes devem ser armazenados em locais frescos, secos e com boa ventilação, para que não sofram alterações nas suas propriedades ^[1].

Resistência à água

A resistência à água é a capacidade que o explosivo, imerso em água, tem para resistir sem perder as suas características fundamentais.

Enquanto que a emulsão explosiva é muito resistente à água, o ANFO é facilmente dissolvido por esta ^[1].

Sensibilidade

A sensibilidade traduz a facilidade que um explosivo tem em poder ser iniciado à detonação.

A iniciação controlada é conseguida por choque intenso de um reforçador, cordão detonante ou detonador ^[1].

1.3. Sistemas de iniciação

Os sistemas de iniciação são os dispositivos necessários para iniciar a carga explosiva.

1.3.1. Detonadores

Um detonador pirotécnico é constituído por um tubo metálico, de alumínio ou de cobre, fechado num dos extremos, em cujo interior se encontra um explosivo iniciador primário e um explosivo secundário. O dispositivo de iniciação deste tipo de detonador é o rastilho.

O rastilho é normalmente constituído por um núcleo de pólvora rodeado de varias camadas de materiais isolantes, que lhe conferem resistência mecânica e impermeabilização. A velocidade de combustão do rastilho está compreendida entre 0,5 a 1 m/min, dependendo do fabricante.

Um detonador elétrico (Figura 1.7) é constituído por um tubo de metal, normalmente de alumínio, fechado num dos extremos, dentro do qual estão fundamentalmente três partes distintas: a parte elétrica; a parte retardadora e a parte explosiva ^[1].



Figura 1.7: Detonador elétrico ^[10]

A parte elétrica é constituída pelos fios condutores de ligação à fonte de corrente e pelo inflamador, cujo filamento fica incandescente por passagem de corrente elétrica. A parte elétrica está colocada na zona superior do tubo. Os fios condutores são de diferentes cores, conforme o tipo de detonador.

A parte retardadora está situada na parte central do detonador e apenas existe nos detonadores retardados. Entra em combustão imediatamente após a excitação do filamento incandescente. O tempo que medeia entre a combustão do filamento incandescente e o rebentamento do detonador (tempo de combustão da parte retardadora) designa-se por tempo de retardo do detonador.

A parte explosiva, situada na zona inferior do tubo, é composta por duas cargas: uma carga primária, constituída por um explosivo muito sensível, que ao receber a combustão vinda da parte retardadora explode; uma carga secundária, situada no extremo do detonador.

A potência de um detonador elétrico depende do tipo e quantidade de explosivo. No passado, quando a carga explosiva era exclusivamente fulminato de mercúrio estabeleceu-se uma carga de potência em função da quantidade de explosivo que continha o detonador. Atualmente são usados explosivos secundários, com potências correspondentes ao nº 6 e nº 8, que equivalem a 1 e 2 gramas de fulminato de mercúrio, respetivamente, designando se por isso por detonador nº 6 ou detonador nº 8. A carga de explosivo pode ser constituída exclusivamente por pentrite (PETN) ou PETN e octogéneo (RDX).

São utilizados detonadores com retardo quando há um grande número de furos e se quer dividir as explosões a fim de obter uma melhor fragmentação da rocha e reduzir as vibrações transmitidas ao solo. Tal é possível graças à, identificados por um pequeno número ligado aos fios elétricos. Dependendo dos fabricantes são estabelecidos micro-retardos a partir de 25 ms, com acréscimos de 25 ms, e valores de retardo com acréscimos de 50, 100, 250 ou 500 ms.

Nos detonadores não elétricos em vez de fios condutores elétricos existe um tubo de plástico com a parede interna revestida por uma fina camada de uma composição reativa (20 mg/m) de RDX e alumínio. A reação destes dois componentes dá origem a uma onda de choque que se propaga com uma velocidade de 2000 m/s sem destruir o tubo ou afetar o exterior da sua passagem, mas com energia suficiente para iniciar o detonador. Estes podem ser iniciados por um explosor indicado, ou por detonadores elétricos ou pirotécnicos.

Relés de micro-retardo são dispositivos que intercalados entre o cordão detonante interrompem a detonação durante 15 a 20 ms, permitindo um retardo similar ao conseguido com detonadores de micro-retardo. Estes são constituídos por um tubo metálico revestido a plástico, aberto nas duas extremidades, cuja parte central possui duas cargas explosiva separadas por um cordão de pólvora retardadora. As cargas explosivas em contacto com o cordão e colocadas de um lado e do outro do relé explodirão com um atraso, como se estivessem a ser iniciadas por detonadores elétricos de tempos diferenciados.

Existe ainda, por fim, o detonador eletrónico. Este é diferente do elétrico no modo e acessórios responsáveis pelo atraso, existindo um temporizador eletrónico que pode ser programado para atrasos de 1 até 14000 ms. Normalmente a programação é feita por um microprocessador ^[1].

1.3.2. Cordão detonante

O cordão detonante (Figura 1.8) é constituído por um cordão de explosivo muito potente (PETN) envolvido por uma bainha têxtil, que se encontra protegida por um revestimento plástico, que garante a sua impermeabilização e flexibilidade. A VOD deste cordão é da ordem dos 7000 m/s ^[1].



Figura 1.8: Cordão detonante ^[10]

Os vários tipos de cordão detonante diferenciam-se pela quantidade de explosivo que possuem por cada metro, sendo que, as quantidades de pentrite variam normalmente entre 3 e 100 g/m, assim como, pela resistência à tração e impermeabilização da bainha têxtil ^[1].

1.3.3. Explosores

Os explosores são aparelhos que descarregam no circuito elétrico a corrente necessária para a iniciação dos detonadores elétricos e eletrônicos. Estes são constituídos por um condensador, que permite descarregar apenas a energia necessária para cada disparo. A carga destes explosores pode ser feita por magneto de manivela ou por pilha, já a descarga poderá ser feita por acionamento do botão de disparo ou automaticamente após o condensador estar carregado ^[1].

1.4. Orica

Em 1870, na Austrália, foi criada a Jones, Scott e Co, para fornecer explosivos aos campos de ouro Vitorianos. Esta sofreu várias alterações ao longo dos anos, sendo que apenas em 1998 ficou conhecida como Orica ^[1].

Ao longo do tempo, adquiriu várias empresas a nível mundial (cerca 50 países), alargando o seu negócio a produtos químicos, produtos de consumo e serviços de mineração.

A Orica é o maior fornecedor mundial de explosivos comerciais e sistemas de detonação, oferecendo soluções inovadoras para os mercados de mineração subterrânea e a céu aberto, pedreiras, construção civil, construção de túneis, e petróleo e gás.

A SEC- Sociedade de Explosivos Cíveis, S.A, que surgiu em 1993, foi adquirida em 2011 pela Orica, passando a ser a Orica Portugal.

Com uma produção de cerca de 12 000 ton/ano, a Orica Portugal é, atualmente, o maior fabricante nacional de explosivos, sendo também o maior fabricante Ibérico de emulsões.

A Orica Portugal encontra-se implantada em Aljustrel e a sua atividade centra-se no fabrico e comercialização de explosivos civis. Estes têm utilização em desmonte de rochas em pedreiras, obras ou minas. Como explosivos, produz emulsões e ANFO, comercializando dinamites e cordões detonantes. Complementarmente, importa acessórios de tiro nomeadamente detonadores e reforçadores. O armazenamento destes artigos é efetuado em paióis próprios instalados na fábrica.

As dinamites são utilizadas como carga de fundo. O cordão detonante é utilizado para assegurar que o explosivo se inicia na totalidade. Já os detonadores são utilizados para iniciar o explosivo.

Os reforçadores são usados para iniciar emulsões, hidrogéis e ANFO, em combinação com um detonador ou cordão detonante ^[11].

1.4.1. Produtos explosivos

O fabrico de ANFO (Figura 1.9) consiste numa mistura do NA poroso (granulado) e gasóleo. ^[11]



Figura 1.9: ANFO ^[10]

O fabrico de emulsões é um processo mais complexo, caracterizado por uma sucessão de processos exclusivamente físicos. Na Orica Portugal é utilizado um processo semicontínuo de duas etapas. Primeiro, prepara-se uma matriz que consiste numa emulsão não sensibilizada de alta densidade e, em seguida, esta é convertida num produto final explosivo pela adição de sensibilizantes e outros ingredientes. A matriz é feita de forma contínua e o explosivo finalizado numa operação em lote ^[3].

A solução de oxidante quente, é misturada com a fase combustível, que consiste num óleo mineral/vegetal e emulsionante, também aquecida para facilitar o fluxo e fácil mistura com o oxidante, formando a matriz.

Posteriormente, adiciona-se o sensibilizante obtendo-se uma emulsão explosiva. É ainda feita a adição de pós metálicos que conferem ao explosivo, propriedades energéticas diferenciadas em função da aplicação a que se destina. As composições disponíveis são diversas dependendo do tipo de produto necessário, uma vez que as suas propriedades físicas e características de sensibilidade serão diferentes.

Por fim, a emulsão pode ser encartuchada (Figura 1.10) ou enviada em granel em camiões diretamente para a zona de detonação, onde é bombeada para os furos. A fabricação deste tipo de produto tem a vantagem de evitar o custo de encartuchamento. No cliente, o tempo de enchimento dos furos é menor assim como a eficiência no enchimento visto que não existem espaços vazios ^[11].



Figura 1.10: Emulsão explosiva encartuchada

1.4.2. Classificação das substâncias

Para efeito de transporte e de armazenagem existem critérios de classificação de substâncias.

As emulsões explosivas produzidas na Orica são 1.1D, no caso de serem sensíveis ao detonador, sendo estas substâncias que apresentam um risco de explosão em massa; ou 1.5D, quando sensíveis ao reforçador/iniciador, sendo substâncias muito insensíveis, mas que, ainda assim, apresentam um risco

de explosão em massa. A letra D classifica quanto à compatibilidade, considerando estas substâncias como explosivos detonantes secundários e que podem ser transportadas em conjunto.

A matriz é considerada uma substância perigosa, mas não explosiva, na classe dos oxidantes (5.1), isto é, pela libertação de oxigénio, pode causar a combustão de outros materiais ou contribuir para isso.

Os detonadores elétricos são classificados na classe 1.4 S, sendo que não apresentam perigo significativo, isto é, apresentam apenas um pequeno risco em caso de ignição ou iniciação. A letra S refere-se ao artigo ser concebido ou embalado de forma tal que, quaisquer efeitos decorrentes de funcionamento acidental ficam confinados dentro da embalagem, a menos que esta tenha sido danificada pelo fogo, caso em que todos os efeitos de explosão ou projeção são limitados, de modo a não impedir ou prejudicar significativamente o combate ao fogo ou outros esforços de contenção da emergência nas imediações da embalagem ^[12].

2. Materiais e métodos

Nos vários projetos realizados foram utilizados diferentes métodos, sendo estes referidos em seguida.

2.1. Preparação da matriz

A preparação de matriz foi realizada seguindo o procedimento interno PTO/LAB 28 intitulado de “Preparação de matriz”, presente no Anexo I.

2.2. Preparação do produto final

A preparação do produto final foi realizada seguindo o procedimento interno PTO/LAB 29 intitulado de “Preparação do Produto Final”, presente no Anexo I.

2.3. Determinação da velocidade de detonação

A determinação da velocidade de detonação foi realizada seguindo os procedimentos internos PTO/LAB 16 e 17, intitulados “Velocidade de Detonação” e “Sensibilidade à Iniciação”, respectivamente (presentes no Anexo I), e a norma EN 13631-14: VOD.

2.4. Segurança e confiança a temperaturas extremas

O procedimento para segurança e confiança a temperaturas extremas foi realizado seguindo a norma EN 13631-17: Segurança e Confiança a Temperaturas Extremas, para temperaturas baixas e altas.

2.5. Teste da permanência

O teste de permanência foi realizado seguindo a norma EN 13631-14: VOD.

2.6. Determinação da resistência à água

Para a determinação da resistência à água seguiu-se a norma EN 13631-5: Determinação resistência à água e o procedimento interno PTO/LAB 19 intitulado de “Resistência à água”, presente no Anexo I.

2.7. Teste do duplo tubo

Para o teste do duplo tubo seguiu-se o procedimento interno intitulado de “DOUBLE PIPE TEST”, presente no Anexo I.

2.8. Determinação da massa volúmica

2.8.1. Método a granel

Para o método a granel foi seguido o procedimento interno PTO/LAB 03 para “Densidade a granel”, presente no Anexo I, e a norma EN 13631-13: Determinação da Massa Volúmica.

2.8.2. Método de imersão

Para o método de imersão foi seguido o procedimento interno PTO/LAB 14 das “Densidades de Imersão”, presente no Anexo I, e a norma EN 13631-13: Determinação da Massa Volúmica.

2.8.3. Picnómetro a gás

Foi seguido o procedimento interno PTO/LAB 20 intitulado “Instruções de utilização do picnómetro”, presente no Anexo I.

2.9. Determinação da viscosidade

Para a determinação da viscosidade seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 21 intitulado de “Viscosidade das misturas”, presente no Anexo I.

2.10. Análise microscópica

A análise microscópica foi realizada para averiguar o tamanho, forma e estado das MBs na matriz. Este método foi baseado no procedimento “Análise microscópica” disponível no Anexo I.

3. Projetos

3.1. Alterações a nível do sensibilizante

3.1.1. Otimização da quantidade do sensibilizante A

O sensibilizante A é o sensibilizante utilizado nas emulsões explosivas da Orica, sendo que a sua ficha de produto se pode encontrar no Anexo II.

Este projeto tem como objetivo a otimização do custo de produção dos produtos, diminuindo a quantidade de A.

Ao diminuir a quantidade de A, aumenta-se a massa volúmica da emulsão. Assim sendo, o interesse de estudo eram as massas volúmicas acima da especificação dos produtos (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Especificações de massa volúmica e VOD dos produtos X e Y

	Produto X		Produto Y	
	Diâmetro grande	Diâmetro pequeno	Diâmetro grande	Diâmetro pequeno
Massa volúmica a granel (g/cm³)	$X \pm 0,02$	$(X-0,08) \pm 0,02$	$X \pm 0,02$	$(X-0,08) \pm 0,02$
VOD (m/s)	5350 ± 250		5100 ± 300	

Foram assim realizadas produções laboratoriais para os produtos X e Y com diferentes massas volúmicas. A escolha destes dois produtos recai nestes serem os produtos “premium”, ou seja, estes são considerados os melhores produtos e que nunca podem falhar, tendo por isso um preço de venda mais alto que os restantes. As fichas destes produtos podem ser encontradas no Anexo II.

O produto X é uma emulsão explosiva encartuchada sensível ao detonador, robusta e resistente à água. Este foi desenvolvido para funcionar como carga de coluna em maciços duros ou como carga de fundo em maciços muito brandos.

O produto Y é uma emulsão explosiva encartuchada sensível ao detonador de máxima potência, resistente à pré-compressão, e ainda, resistente à água. Este pode ser utilizado para iniciar colunas de explosivo (reforçador) ou como carga de coluna em rochas muito duras.

Depois de terem sido realizados os testes de detonação e obtidas as várias VODs foi feito um gráfico da VOD em função da massa volúmica, para se poder verificar a curva de VOD e constatar quando esta começava a decrescer.

O comportamento que se pode observar para o produto X (Figura 3.1) é o mesmo da literatura, na qual à medida que aumenta a massa volúmica, a VOD aumenta até um máximo e depois diminui ^[5,10]. Para o produto X, a VOD aumenta com o aumento da massa volúmica do explosivo até a um valor máximo conseguido com a massa volúmica de $X \text{ g/cm}^3$. A partir deste valor, a VOD começa a diminuir e, quando a massa volúmica atinge o valor de $X+0,06 \text{ g/cm}^3$, o produto já não detona (Figura 3.2).

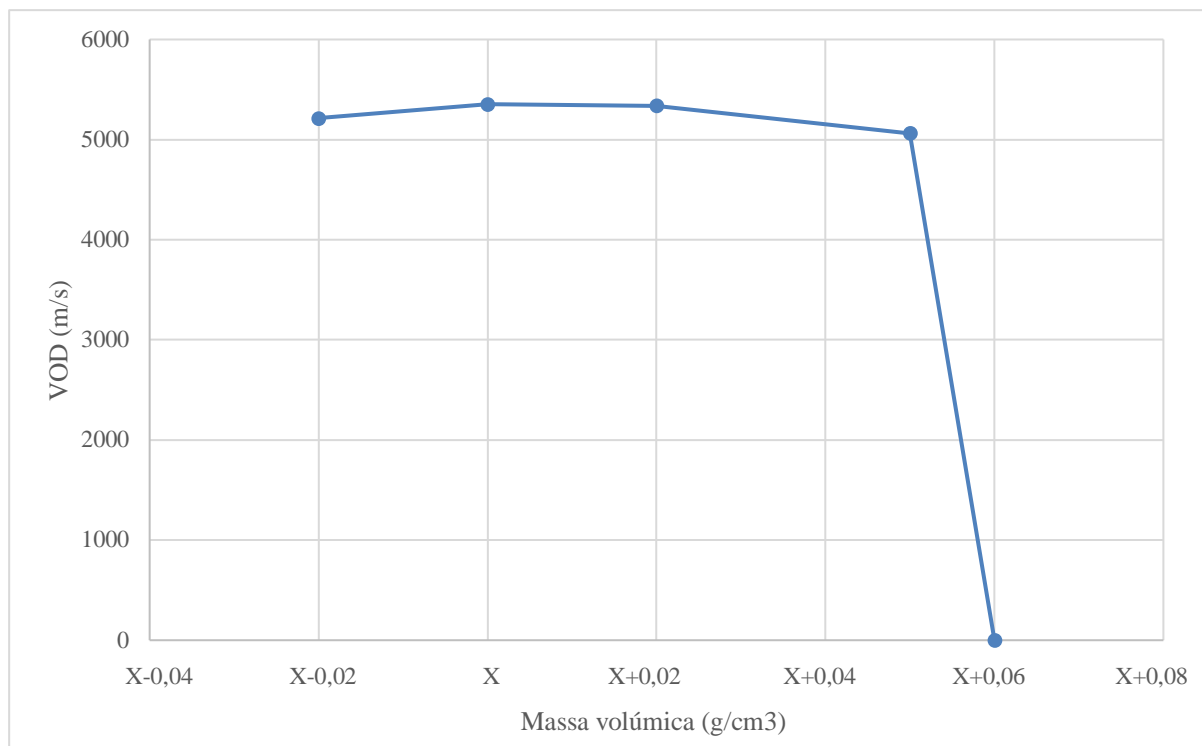


Figura 3.1: Gráfico da VOD do produto A em função da massa volúmica



Figura 3.2: Exemplo de detonação incompleta

Por isso, para este produto, reduzir a quantidade de A utilizada atualmente leva a que a VOD comece logo a decrescer estando, assim, já a caminhar para a insensibilidade. Na produção industrial utilizam-se gamas de especificação porque existem sempre certas alterações na composição e parâmetros pelas mais diversas razões. Assim sendo, aumentando a massa volúmica levaria a que uma pequena alteração pudesse levar à insensibilidade do explosivo, pelo que é um risco que não se pretende correr.

Para o produto Y (Figura 3.3), a VOD aumenta também à medida que aumenta a massa volúmica do explosivo até à massa volúmica de $X+0,04 \text{ g/cm}^3$. A partir deste valor há uma diminuição da VOD e, à massa volúmica de $X+0,12 \text{ g/cm}^3$ já não se dá a detonação.

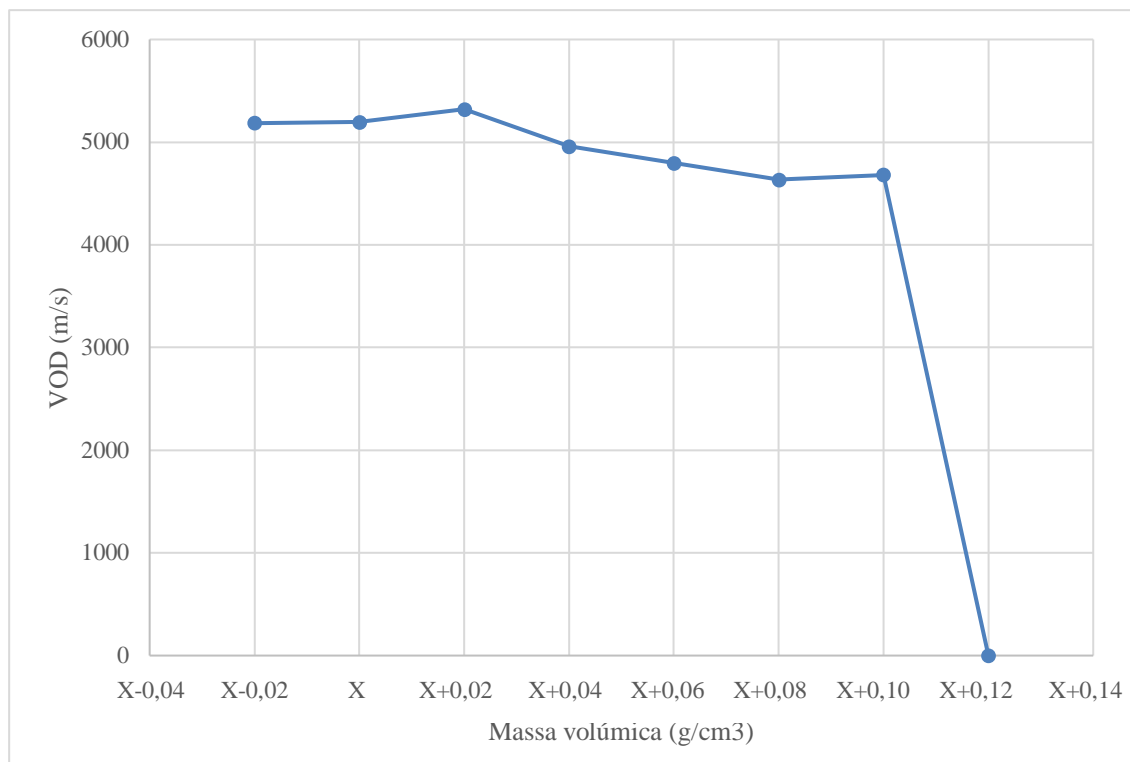


Figura 3.3: Gráfico da VOD do produto Y em função da massa volúmica

Comparando os dois produtos, um explosivo sem pós metálicos, como é o caso do produto X, consegue atingir velocidades de detonação mais elevadas, mas fica insensível a uma massa volúmica mais baixa do que um explosivo contendo pós metálicos. Isto é, consegue-se chegar a massas volúmicas mais elevadas adicionando pós metálicos, mas as velocidades de detonação são bastante menores.

Ainda assim, também para este produto, uma redução na quantidade de A leva a que a VOD decresça, o que pode levar à insensibilidade à mínima alteração.

Foram ainda calculadas as percentagens teóricas de A a adicionar para as diferentes massas volúmicas de explosivo para ver a influência nos resultados dos testes de detonação.

Comparando os resultados dos testes de detonação com os dados da Tabela 3.2, é de notar que, tanto o produto X como o produto Y falharam os testes de detonação com a mesma quantidade de A (F%).

Tabela 3.2: Percentagem teórica de A utilizada para diferentes massas volúmicas de produto X e produto Y

Produto Final Massa Volúmica (g/cm³)	Percentagem teórica de A	
	Produto X	Produto Y
X-0,02	F+0,13 %	F+0,23 %
X	F+0,09 %	F+0,19 %
X+0,02	F+0,06 %	F+0,16 %
X+0,04	F+0,03 %	F+0,12 %
X+0,06	F %	F+0,09 %
X+0,08	-	F+0,06 %
X+0,10	-	F+0,03 %
X+0,12	-	F%

Foi ainda testado o sensibilizante A com uma massa volúmica superior (microbalões B), isto é, menos expandido, na tentativa de ter partículas com uma espessura da esfera maior e um tamanho de partícula inferior. De um modo geral, quanto mais grossa a parede, mais forte é o material, isto é, mais resistente à pressão este é ^[13].

Pela literatura, sabe-se também que a VOD começa a decrescer a uma massa volúmica maior utilizando microbalões com um diâmetro menor ^[4]. Assim, diminuir o tamanho das microesferas, poderia também levar ao aumento da sensibilidade dos produtos. Isto é, há a possibilidade de a insensibilidade se dar a uma massa volúmica maior.

Analisando os resultados da Tabela 3.3, é observável que à massa volúmica de $X+0,02 \text{ g/cm}^3$ os valores obtidos para a VOD com o sensibilizante com a massa volúmica utilizada atualmente e o de massa volúmica superior são semelhantes, e, à massa volúmica $X+0,04 \text{ g/cm}^3$, o explosivo com o sensibilizante com maior massa volúmica já não detonou.

Tabela 3.3: VODs do produto X contendo Sensibilizante A com diferentes massas volúmicas

Microbalões	Massa Volúmica _{MB} (g/cm ³)	Massa Volúmica (g/cm ³)	VOD (m/s) *
A	F	X+0,02	5337,0
B	F+0,1		5312,3
A	F	X+0,04	4489,3
B	F+0,1		0,0

*Os valores apresentados são a média das VODs, sendo que os dados completos se encontram no Apêndice A

Estes resultados vão contra a teoria de que a VOD aumentaria com a diminuição do tamanho do MB, e a eventualidade de se conseguir a insensibilidade a uma massa volúmica do explosivo maior.

Analisaram-se também pelo método da Análise microscópica as microesferas utilizadas atualmente e as de maior massa volúmica.

Observando as Figuras 3.4 e 3.5, é notável que os MBs com diferentes massas volúmicas apresentam um tamanho diferente. Como era de esperar, o sensibilizante com maior massa volúmica tem um diâmetro menor que o de massa volúmica X.

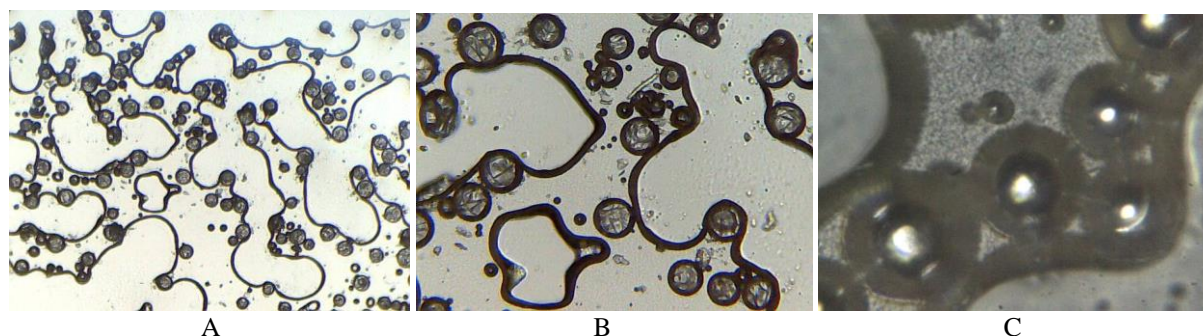


Figura 3.4: Observação ao microscópio de matriz os microbalões A , com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).

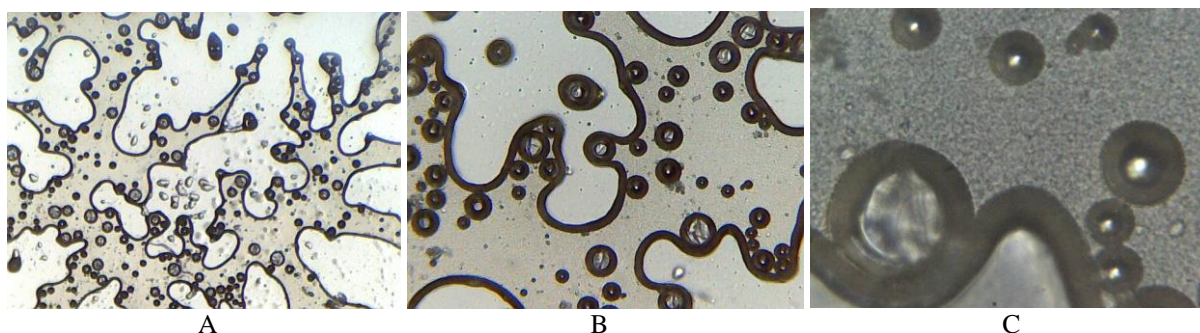


Figura 3.5: Observação ao microscópio de matriz com os microbalões B, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).

3.1.2. Novo fornecedor de microesferas de plástico

A Orica Portugal possui atualmente apenas um fornecedor de microesferas de plástico, o fornecedor X. Com o objetivo de reduzir os custos de produção dos produtos e ter um segundo fornecedor ou, até, deste se tornar o principal fornecedor, foi testada uma amostra do fornecedor Y, o sensibilizante C, sendo que a sua ficha de produto se pode encontrar no Anexo II.

Como se pode verificar pela Tabela 3.4, à massa volúmica de $X+0,02 \text{ g/cm}^3$, a VOD com os MBs C está abaixo da especificação do produto X (Tabela 3.1). Com uma massa volúmica superior de explosivo já não houve detonação.

Tabela 3.4: VODs do produto X contendo A e C

Microbalões	Massa Volúmica _{MB} (g/cm ³)	Massa Volúmica (g/cm ³)	VOD (m/s)*
A	F	X+0,02	5337,0
C	F		4981,3
A	F	X+0,04	4489,3
C	F		0,0

*Os valores apresentados são a média das VODs, sendo que os dados completos se encontram no Apêndice A

Poder-se-ia ter testado os microbalões C para massas volúmicas inferiores de explosivo para verificar a curva de VOD, visto ser possível que, à massa volúmica de $X+0,02 \text{ g/cm}^3$, a VOD já esteja a decrescer. Ainda assim, o ganho em usar microesferas mais baratas, seria atenuado ou até anulado por se ter de aumentar a quantidade de MBs a adicionar.

Foi também feita a análise dos MBs utilizando o método da análise microscópica para se perceber se as microesferas C poderiam estar danificadas, quer seja pelo transporte ou por já terem sido expandidas há vários meses.

Observando a Figura 3.6, os MBs não aparentam estar danificados, pelo que não houve influência de MBs não funcionais nos resultados obtidos das VODs.

Comparando ainda com a Figura 3.7, apesar das duas marcas de MBs terem a mesma massa volúmica, os MBs C têm um tamanho médio de partícula maior, por isso em teoria deveriam ter resultados melhores.

As diferenças nas VODs e no tamanho das partículas podem estar relacionadas com o material dos MBs.

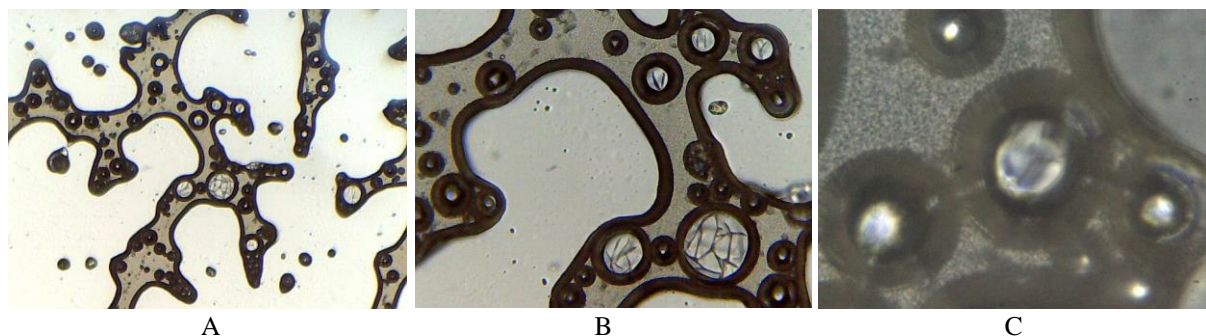


Figura 3.6: Observação ao microscópio de matriz com microbalões C, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).

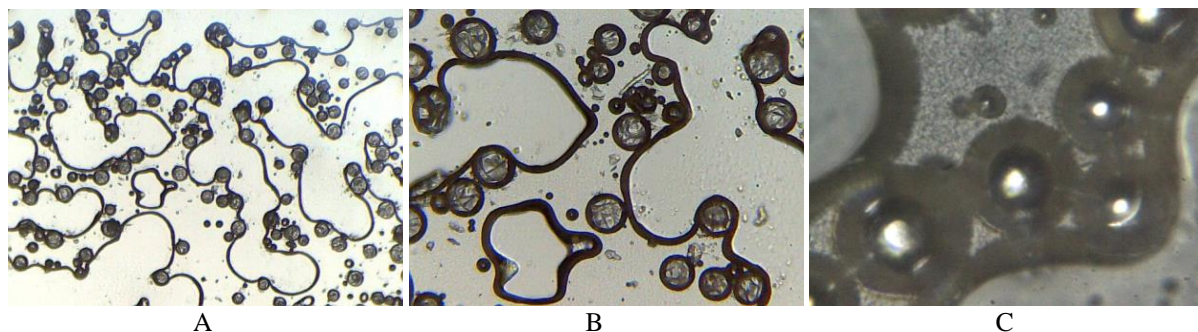


Figura 3.7: Observação ao microscópio de matriz com microbalões A, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).

3.1.3. Nova referência de sensibilizante A

REACH, que significa Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (do inglês *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), é um regulamento da União Europeia que estabelece procedimentos para a recolha e avaliação de informações sobre as propriedades e perigos das substâncias com o objetivo de melhorar a proteção da saúde humana e do ambiente e, simultaneamente, fomentar a competitividade da indústria química da União Europeia.

A fim de cumprirem o regulamento, as empresas são obrigadas a identificar e gerir os riscos associados às substâncias que produzem e comercializam na União Europeia.

Se os riscos não puderem ser geridos, as autoridades podem proibir ou restringir a utilização de substâncias, sendo que, a longo prazo, as substâncias mais perigosas devem ser substituídas por outras que o sejam menos ^[14].

O fornecedor atual de sensibilizante A alterou as substâncias químicas que fazem parte das microesferas devido a restrições legais ligadas à legislação europeia do REACH, tendo-se tornado necessária a realização de alguns testes para perceber se estas alterações teriam algum impacto nas características finais dos produtos.

Foram testadas as formulações dos produtos X e Y para diâmetros grandes e diâmetros pequenos.

O que também é possível ver nas especificações dos produtos (Tabela 3.1) são as gamas de VOD conseguidas com a atual referência de A, tendo sido estas usadas para comparar as duas referências.

Foram então realizadas as VODs para diâmetros pequenos e grandes, às massas volúmicas mínimas e máximas de especificação dos produtos (Tabela 3.1).

O objetivo destes testes seria constatar se as VODs dos produtos com o novo sensibilizante A têm o mesmo comportamento que as VODs obtidas com o sensibilizante utilizado atualmente.

Para o produto X (Figuras 3.8 e 3.9), como se pode ver pelos gráficos, há um comportamento bastante distinto por parte do produto contendo cada um dos MBs, sendo que o valor mais preocupante é o de à massa volúmica de $X+0,02 \text{ g/cm}^3$. Isto porque a VOD além de ultrapassar o limite inferior de especificação (Tabela 3.1), já se encontra a decrescer, estando já próxima da insensibilidade.

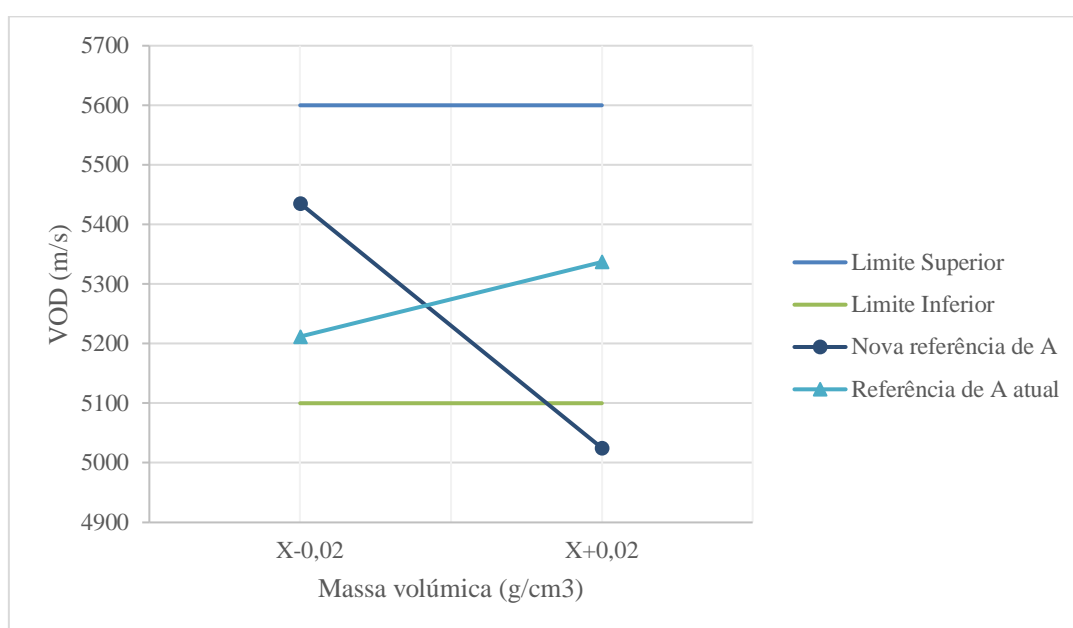


Figura 3.8: Gráfico da VOD do produto X de diâmetro grande em função da massa volúmica

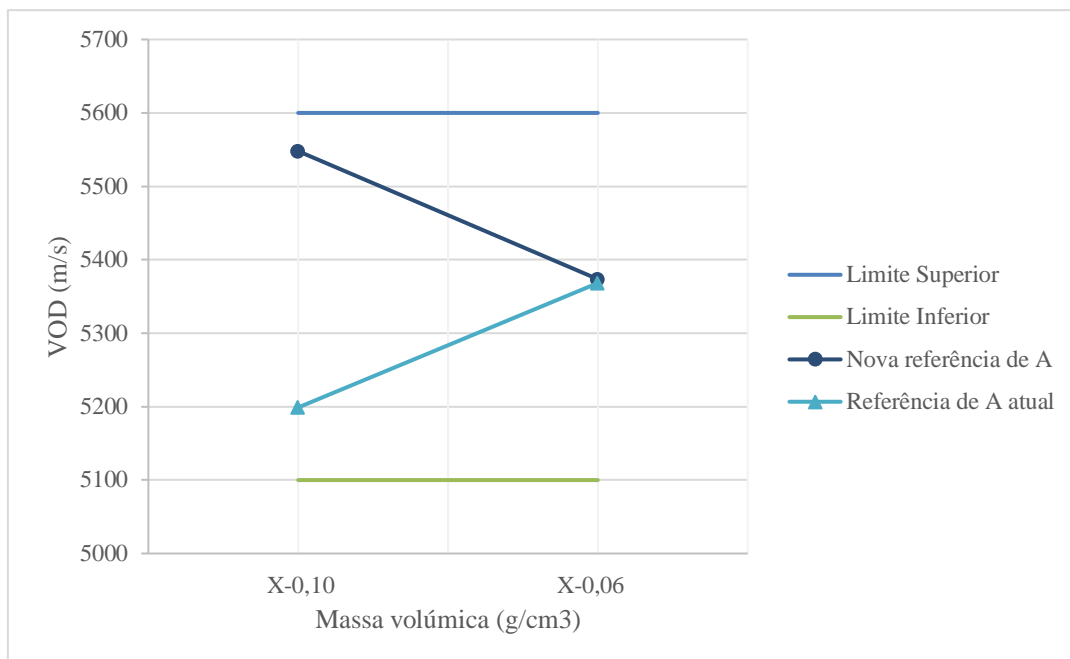


Figura 3.9: Gráfico da VOD do produto X de diâmetro pequeno em função da massa volúmica

Para o produto Y (Figuras 3.10 e 3.11), pode-se afirmar que há um comportamento semelhante por parte de ambos os produtos. Ainda assim, apesar dos valores de VOD com a nova referência para diâmetros grandes estarem dentro dos limites, estes são consideravelmente inferiores aos valores obtidos com o sensibilizante atual, levando a um desempenho inferior por parte do produto.

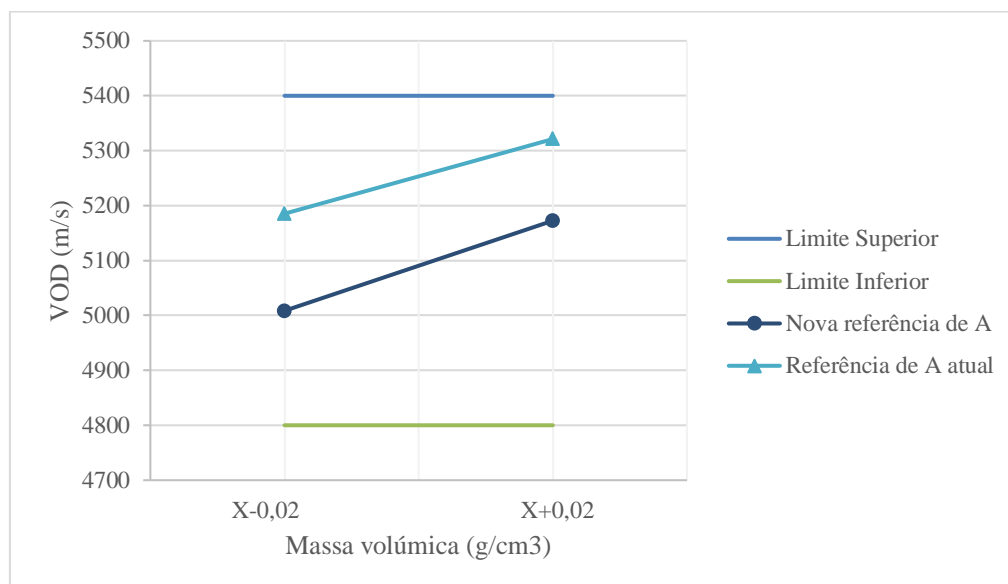


Figura 3.10: Gráfico da VOD do produto Y de diâmetro grande em função da massa volúmica

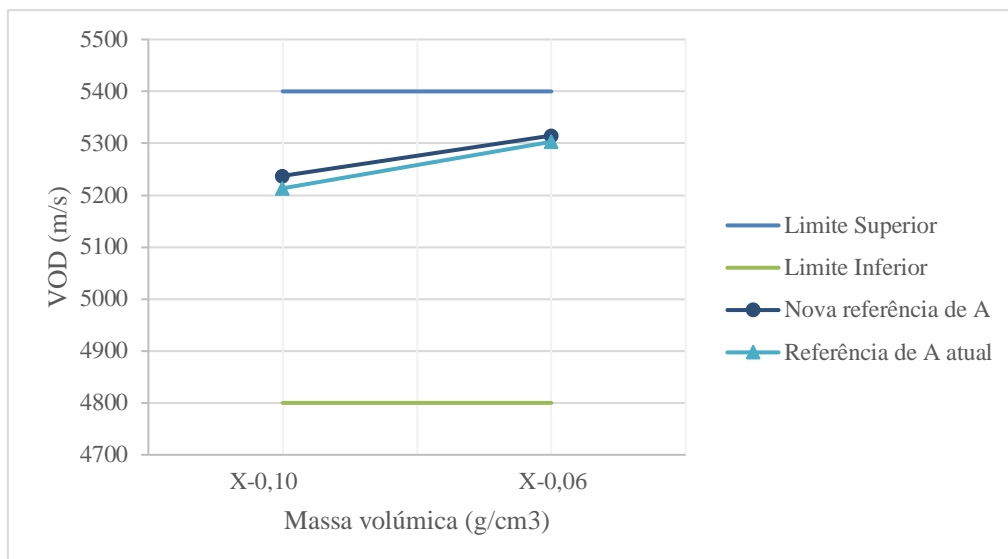


Figura 3.11: Gráfico da VOD do produto Y de diâmetro pequeno em função da massa volúmica

Para o produto X (Figura 3.12) com o novo sensibilizante, o valor máximo de VOD é atingido com a massa volúmica de X-0,02 g/cm³ sendo esta inferior à conseguida com o sensibilizante atual. À massa volúmica de X+0,05 g/cm³ já não ocorreu detonação.

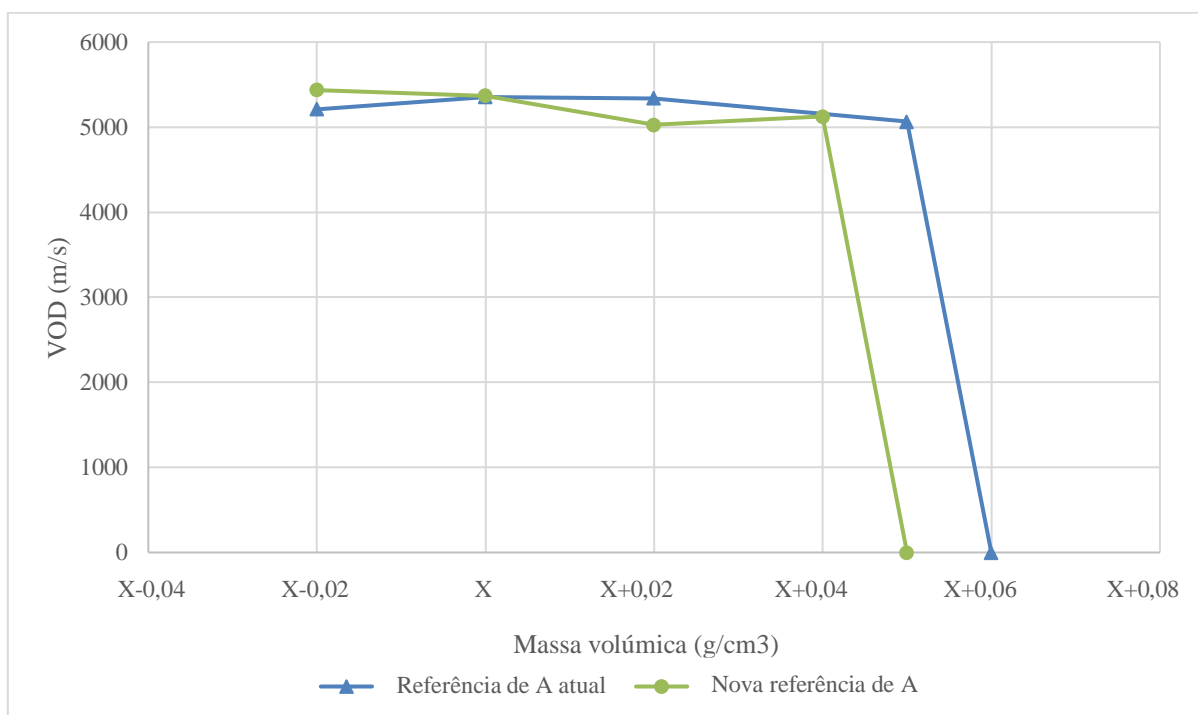


Figura 3.12: Gráfico da VOD do produto X em função da massa volúmica

Para o produto Y (Figura 3.13) com o novo A, a VOD máxima atinge-se à massa volúmica de X g/cm³ sendo este valor de massa volúmica inferior ao com o A atual. À massa volúmica de X+0,08 g/cm³ já estamos perto da quantidade mínima de A necessária para sensibilizar a emulsão, visto uma das amostras não ter detonado na totalidade. À massa volúmica X+0,10 g/cm³ já se atingiu a insensibilidade.

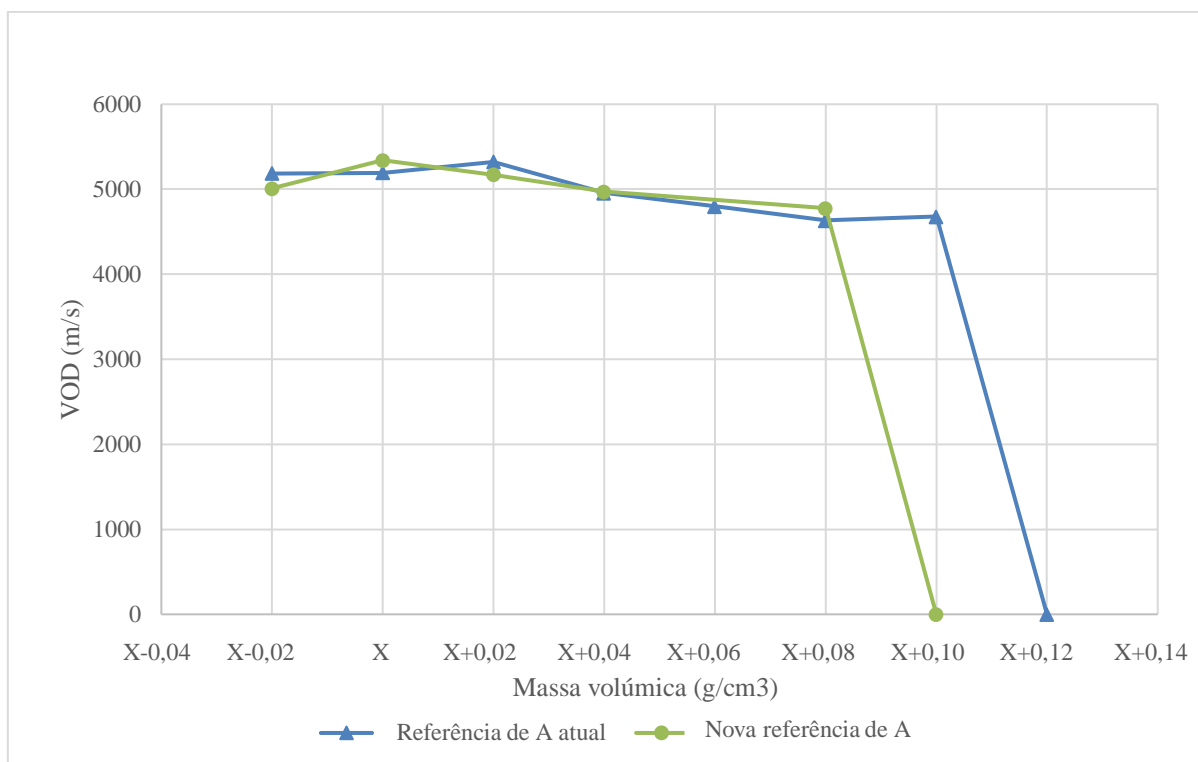


Figura 3.13: Gráfico da VOD do produto Y em função da massa volúmica

Em suma, em ambos os produtos é necessário reduzir a massa volúmica (aumentando a quantidade de sensibilizante) para distanciar o explosivo da insensibilidade.

Observando as Figuras 3.14 e 3.15, é notável que as duas referências de A têm tamanhos parecidos, não havendo sinais de influência da estrutura dos MBs da nova referência de A nos resultados de VOD obtidos.

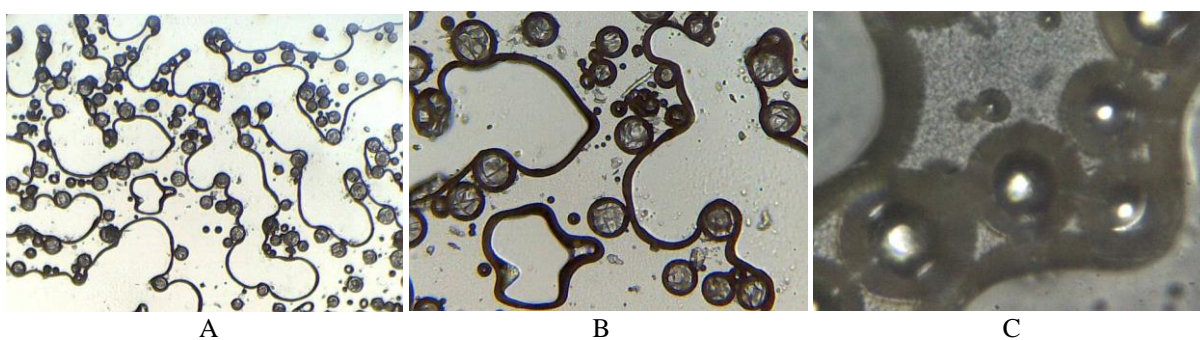


Figura 3.14: Observação ao microscópio de matriz com a referência de A atual, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).

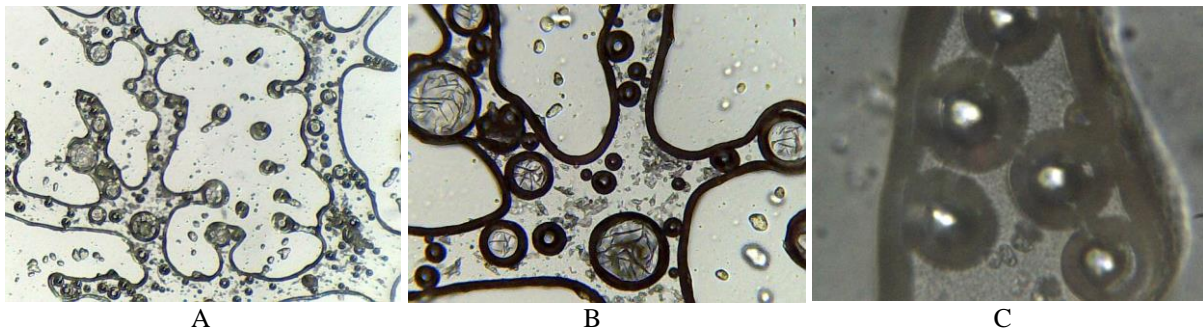


Figura 3.15: Observação ao microscópio de matriz com a nova referência de A, com aumentos de 4 vezes (A), 10 vezes (B) e 40 vezes (C).

3.2. Marcação CE

A marcação CE é a evidência dada pelo fabricante de que os seus produtos estão em conformidade com os requisitos estabelecidos nas diretivas comunitárias que lhe são aplicáveis, nomeadamente no que concerne à saúde e segurança dos utilizadores e consumidores, permitindo a sua livre circulação no Espaço Económico Europeu (EEE).

A marcação CE é aplicável a todos os produtos abrangidos por pelo menos uma das Diretivas Nova Abordagem, como é o caso da diretiva 2014/28/EU que diz respeito à disponibilização no mercado e ao controlo dos explosivos para utilização civil.

A avaliação da conformidade é baseada em atividades desenvolvidas pelo fabricante no âmbito do controlo de produção em fábrica, incluindo a conceção e desenvolvimento de produtos.

Para a obtenção da marcação CE de um produto é necessário, primeiramente, conhecer as diretivas e/ou regulamentos aplicáveis ao produto, identificando as normas harmonizadas e quais os requisitos aplicáveis. Posteriormente deve-se cumprir o esquema de avaliação de conformidade adequado e desenvolver a documentação necessária para satisfazer os requisitos das diretivas. Por fim, elabora-se e assina-se a declaração de conformidade, apondo finalmente a marcação CE.

É, ainda, imprescindível continuar a acompanhar o cumprimento dos requisitos aplicáveis e implementar novos requisitos se necessário ^[15].

3.2.1. Produto Z

No passado foi obtida a marcação CE para o produto Z considerando a utilização do cordão detonante T. Com o objetivo de ter um segundo cordão detonante aprovado pelo organismo notificado para este produto, foi realizado uma bateria de testes para aprovar o cordão detonante C. Foi cumprido o plano de testes presente na Tabela 3.5 para o produto de diâmetro mais pequeno atualmente produzido, por isso, a situação mais desfavorável do ponto de vista da detonação. O cordão detonante C está aprovado para uma especificação de X a Yg/m de pentrite. Por isso pediu-se ao fornecedor que enviasse esta matéria-prima com uma especificação próxima do limite inferior de especificação (g/m de PETN) e que a bobine tivesse comprimento máximo para aumentar a produtividade reduzindo assim o tempo de reposição da bobine de cordão.

A ficha do produto Z pode ser encontrada no Anexo II.

Tabela 3.5: Plano de testes para a marcação CE do produto Z

Norma/Teste	Condições do teste	Nº de testes
EN 13631-13: Massa volúmica	3 cartuchos diferentes	3
EN 13631-14: VOD (Temperatura ambiente)	1 diâmetro: diâmetro mínimo 6 cartuchos diferentes Iniciação c/ Detonador Iniciação c/ Cordão detonante 5g/m	3 3
EN 13631-7: Segurança e Confiança a temperaturas extremas (Baixa temperatura)	1 diâmetro: diâmetro mínimo 6 cartuchos diferentes Iniciação c/ Detonador Iniciação c/ Cordão detonante 5g/m	3 3
EN 13631-7: Segurança e Confiança a temperaturas extremas (Alta Temperatura)	1 diâmetro: diâmetro mínimo 6 cartuchos diferentes Iniciação c/ Detonador Iniciação c/ Cordão detonante 5g/m	3 3
EN 13631-5: Determinação resistência à água	3 cartuchos diferentes 5 horas submerso na água	3
EN 13631-14: VOD (Temperatura ambiente)	Cartuchos submerso em água Após 1 dia Após 3 dias Após 5 dias Após 7 dias	2 2 2 2

No passado, foi obtida a marcação CE deste produto considerando a iniciação ao cordão detonante de 6 g/m de pentrite. Porém, um dos clientes principais deste produto utiliza cordão de 5 g/m de pentrite. Por isso decidiu-se realizar esta alteração da marcação CE já com este cordão detonante.

Na teoria, de um modo geral, a velocidade não varia muito entre a gama de -40°C e +40°C, para um certo diâmetro de cartucho ^[4], podendo-se considerar o efeito de temperatura na VOD insignificante em explosivos de emulsão ^[9].

Foi testado o cordão detonante C de 500m com uma especificação de Xg/m de pentrite em cartuchos com diâmetro mínimo e os resultados a frio não forneceram valores de VOD. Decidiu-se então testar com diâmetro seguinte pois, na teoria, a velocidade de detonação aumenta com o aumento do diâmetro do cartucho de forma quase linear ^[4]. O objetivo de testar a este diâmetro seria permitir a aprovação deste cordão para diâmetros superiores de forma a garantir o escoamento de inventário existente.

No Apêndice B encontram-se os resultados iniciais de VOD do produto Z com o diâmetro seguinte com cordão de X g/m, sendo que todos os valores se encontram dentro da gama de especificação do explosivo (Anexo III).

Quanto aos resultados a frio, apenas se obtiveram gráficos semelhantes ao apresentado na Figura 3.16, não sendo possível retirar um valor de VOD. Também os gráficos obtidos a temperaturas mais baixas com o diâmetro mínimo com o cordão Xg/m foram deste género.

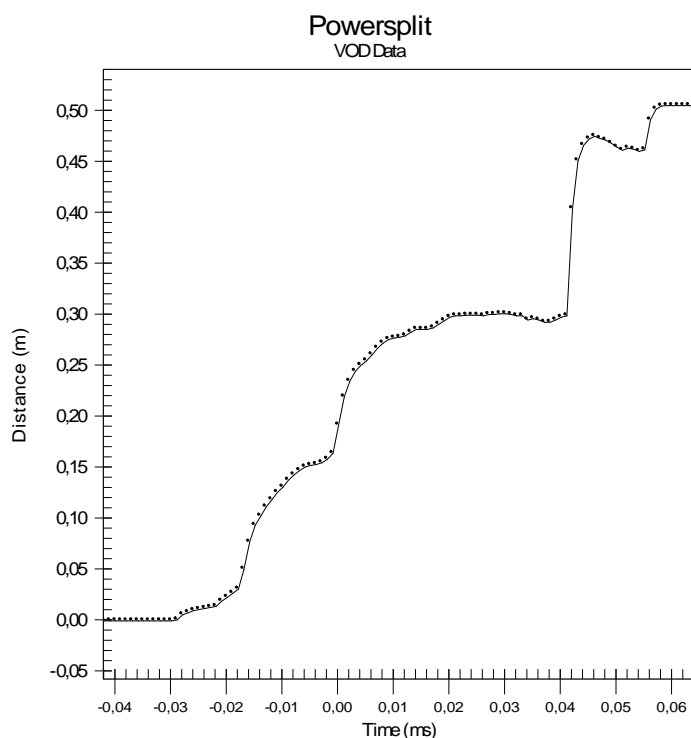


Figura 3.16: Gráfico da distância (de detonação) de sonda percorrida ao longo do tempo pelo produto Z a temperatura negativa

Para as VODs a frio foi ainda posta uma placa no final do explosivo para testar se todo o cartucho detonava, assim como foi também determinada a VOD do cordão de Xg/m a frio.

Na Figura 3.17, pode-se observar na imagem da direita o efeito do explosivo a temperatura ambiente e na imagem à esquerda a temperatura negativa. É notável que a deformação na placa é muito mais acentuada com o produto à temperatura ambiente.



Figura 3.17: Placas de testemunho após detonação do produto Z a temperatura negativa (A) e temperatura ambiente (B)

Os valores obtidos de VOD do cordão de Xg/m descartam a possibilidade do problema estar no cordão após ter estado a temperaturas negativas (Apêndice B).

Pelos resultados do produto Z com diâmetro mínimo com cordão de Yg/m presentes no Apêndice B, é de notar que houve um aumento nas VODs.

É também observável que foram obtidos valores de VOD superiores à temperatura ambiente, o que já seria de esperar, pois, a temperaturas extremas, o explosivo encontra-se perto dos limites de temperaturas de utilização, podendo ter sofrido pequenas alterações de estrutura química. Ainda assim, todos os valores de VOD se encontram dentro da especificação (Anexo III), sendo que o menor valor médio se obteve a temperaturas mais baixas.

É também visível que os valores médios de VOD com iniciação ao cordão detonante de 5g/m (Apêndice B) para cada uma das gamas de temperatura (ambiente, alta e baixa) são semelhantes aos obtidos com iniciação ao detonador.

Como este produto pode ser utilizado em furos com água, é necessário garantir um período mínimo de permanência dentro dos furos de forma a garantir a perfeita aplicação sem risco de insensibilidade. Por isso foi realizado um teste para verificar este período mínimo de permanência.

Este é um teste importante a realizar visto que, por testes já feitos às tampas que isolam as extremidades do produto, verificou-se que estas não impedem a penetração da água, quando o produto é submerso nesta ^[16].

Pelos valores apresentados no Apêndice B, é possível observar que há uma diminuição do valor de VOD de após 1 dia para os restantes dias, ainda que não seja muito acentuada. O único valor alarmante é o de após 3 dias por estar ligeiramente abaixo da especificação de VOD do produto Z (Anexo III).

Ainda assim, a deformação nas placas de testemunho colocadas por baixo da zona que se encontrava submersa (Figura 3.18) foi semelhante ao longo dos dias. Por essa razão, e por os restantes valores de VODs estarem dentro da gama de especificação (Anexo III), o valor de VOD após 3 dias pode ser considerado erro de medição do método utilizado, não sendo relevante para os resultados dos testes.



Figura 3.18: Placa de testemunho após detonação

De forma a avaliar o impacto da exposição direta da emulsão à água dos furos causado por um rompimento do filme do cartucho num furo com água, foi também realizado testes da resistência à água.

Este teste é de grande interesse pois quando a emulsão fica exposta à água e, como a fase dispersa é composta por uma solução de um sal inorgânico (NA), há o risco do NA se poder dissolver na água ^[4].

Para o teste da resistência à água, os valores de VOD obtidos (Apêndice B) estão dentro da gama de especificação do produto (Anexo III), sendo todos bastante similares.

O resultado destes testes de detonação é mostrado na Figura 3.19.



Figura 3.19: Cenário após a detonação

Os valores de massa volúmica obtidos (Tabela 3.6) encontram-se dentro da gama de especificação do produto ($F \pm 0,02$).

Tabela 3.6: Massas volúmicas de imersão do produto Z

Amostra	Massa volúmica de imersão (g/cm ³)	Massa volúmica de imersão média (g/cm ³)
1	F-0,01	F
2	F	
3	F	

Ainda na tentativa de entender a diferença a frio entre os cordões com diferente quantidade de gramas de PETN por metro no explosivo, foi realizado o teste do duplo tubo.

Os testes do duplo tubo efetuados ao produto, contendo emulsão com diferentes massas volúmicas, por outros colaboradores da Orica Portugal mostraram que quanto maior a sensibilidade da emulsão maior é a deformação do tubo de testemunho, isto é, maior energia evidencia ^[16].

Como a emulsão do produto com o cordão detonante com Xg/m tem uma massa volúmica ligeiramente menor que a emulsão com o cordão com mais pentrite seria expectável que a deformação fosse maior. Ainda assim, o que é observado na Figura 3.20 é que a deformação causada pelo produto com cordão detonante com menos pentrite é menor. Esta diferença de energia também pode ser observada na deformação da extremidade de iniciação da detonação apresentada na Tabela 3.7.

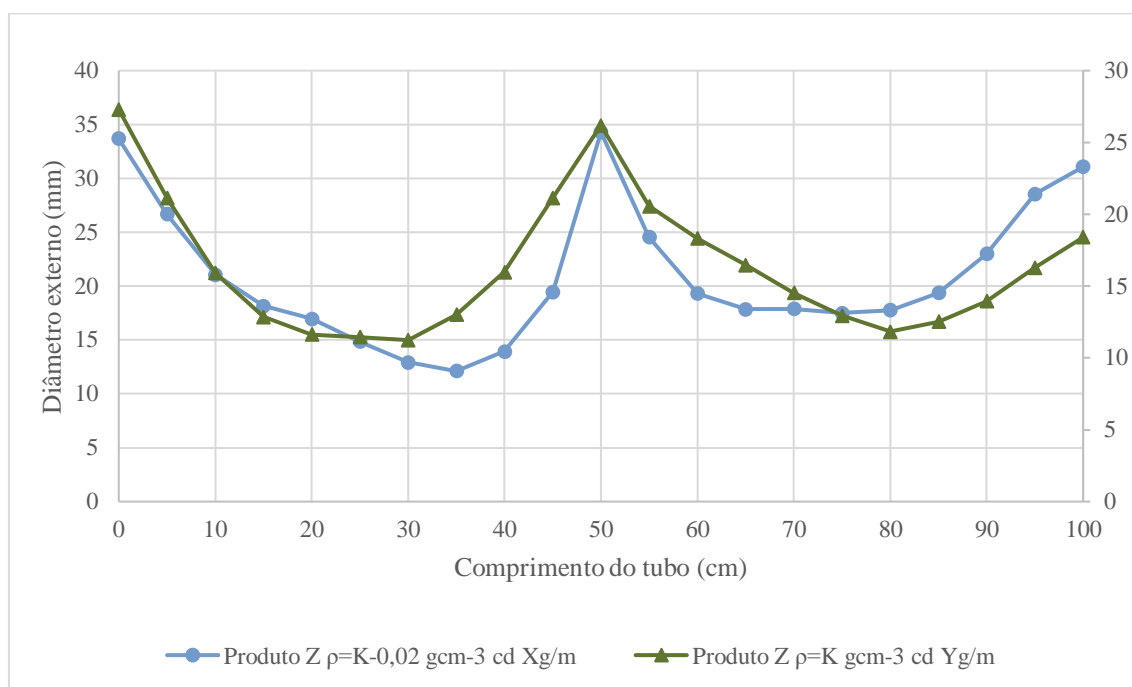






Figura 3.20: Representação gráfica do diâmetro externo em função do comprimento do tubo a partir do ponto de iniciação da detonação

Tabela 3.7: Tubos de testemunho após teste do duplo tubo ao produto Z a frio com diferentes cordões detonantes no seu interior

Amostra	Produto Z com Yg/m	Produto Z com Xg/m
Massa volúmica da emulsão (g/cm ³)	K	K-0,02
Extremidade de iniciação da detonação		
Tubo de testemunho		

3.2.2. Produto K

O produto J é uma emulsão explosiva bombeada a granel, sensível ao detonador (1.1D), com excelente resistência à água, desenvolvida para aplicações subterrâneas em furos verticais descendentes e horizontais. A ficha técnica do produto J pode ser encontrada no Anexo II.

Por ser de classificação 1.1D, este explosivo é vendido em embalagem certificada para o transporte de explosivo a granel. Para reduzir o risco de segurança, uma possível solução será desenvolver e começar a fornecer uma emulsão explosiva bombeada a granel, sensível ao iniciador (1.5D). O cliente A já utiliza atualmente os iniciadores I para garantir uma iniciação fiável e um bom desempenho da emulsão 1.1D, produto J. Para a utilização de uma emulsão 1.5D, será obrigatório a utilização de um iniciador. Assim, este cliente não terá problemas a adaptar-se a uma emulsão 1.5D. A empresa B, pelo contrário, não utiliza iniciadores nas suas aplicações diárias de produto J.

A empresa A começou também a utilizar o produto W, uma emulsão explosiva bombeada a granel, sensível ao iniciador (1.5D), com excelente resistência à água.

Para o enchimento dos furos com esta emulsão, a empresa A comprou um equipamento que contém uma bomba de pistão.

Além dos perigos térmicos inerentes, geralmente resultantes de condições de bombeamento anormais em que não há fluxo, também existe o perigo de ignição por compressão. Tal evento poderá ocorrer no caso de entrar ar no sistema de bombeamento e haver uma consequente compressão, sendo possível alcançar a temperatura de auto-ignição da mistura de gás, e assim gerar uma concentração suficiente de vapores voláteis no espaço ocupado pelo ar.

É ainda necessário que sejam geradas pelo sistema de bombeamento taxas de pressão e pressurização suficientemente altas e seja excedida a pressão mínima para a queima contínua da emulsão explosiva.

Assim sendo, como proteção contra ignições acidentais, devem ser feitos: o controlo das espécies voláteis orgânicas na fase de óleo que são usadas para fabricar a emulsão explosiva; o controlo da taxa de pressurização; o controlo da pressão mínima de queima; e o uso de dispositivos de alívio de pressão para extinguir as reações induzidas de queima contínua ^[17].

Sendo que a mistura de óleos tem uma alta quantidade de voláteis, surgiu a necessidade de alterar o óleo da formulação para um com baixa volatilidade, tendo sido escolhido o óleo C. A descrição técnica do óleo C pode ser encontrada no Anexo II.

Esta mudança de óleo afeta todos os produtos a granel devido a questões operacionais

Também por motivos de segurança na utilização da bomba de pistão, é necessário eliminar o metal adicionado. Esta alteração leva também a uma redução de custo.

Outro problema que surgiu foi o facto de estes dois clientes terem sido testados para solo reativo e ambas terem dado positivo.

O solo reativo é um termo usado na indústria de mineração para descrever o solo em que pode ocorrer a reação entre os sulfuretos contidos na rocha e o nitrato de amónio contido nos explosivos. Esta reação trata-se de um processo auto-catalisado que pode, após algum tempo de indução, levar a uma decomposição exotérmica.

A erosão oxidante natural dos sulfuretos de ferro, como as pirites pelo oxigénio atmosférico, gera soluções de ferros e ácido. Em contato com o nitrato de amónio, estas espécies ferrosas e ácidas podem começar a catalisar a degradação do nitrato.

Quando há uma acumulação suficiente das espécies catalisadoras, a taxa de reação aumenta acentuadamente e o calor gerado faz com que a temperatura se torne tão alta sendo inevitável uma decomposição rápida e potencialmente violenta do restante nitrato de amónio ^[18].

Surgiu assim a necessidade de alterar a formulação do produto J para incluir um inibidor desta reação, sendo que o produto W poderia ser a solução para a empresa A se não fosse o elevado preço da mistura combustível B.

De forma a resolver todos os problemas levantados, foi desenvolvido o produto L (1.1D) para a empresa B e, para a empresa A, continuou-se a fornecer produto W (1.5D) e desenvolveu-se o produto K (1.5D). Todas estas emulsões explosivas a granel possuem uma pequena percentagem de inibidor, são pré-sensibilizadas e não têm o metal na sua composição. A eliminação do metal em ambas as formulações deve-se a questões operacionais.

Já tendo sido realizados os testes para a marcação CE do produto L, ficaram ainda por realizar os testes para produto K.

Foi realizada uma produção industrial de onde foi retirada amostra para a realização dos testes para a Marcação CE. Foi cumprido o plano de testes presente na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Plano de Testes para a Marcação CE do produto K

Norma/Teste	Condições do teste	Nº de testes
EN 13631-13: Massa volúmica	3 amostras Massa volúmica no copo calibrado grande	3
EN 13631-14: VOD (Temperatura ambiente)	3 amostras Iniciação c/ Reforçador + Detonador	3
EN 13631-7: Segurança e Confiança a temperaturas extremas (Baixa temperatura)	3 amostras Iniciação c/ Reforçador + Detonador	3
EN 13631-7: Segurança e Confiança a temperaturas extremas (Alta Temperatura)	3 amostras Iniciação c/ Reforçador + Detonador	3

Analizando os valores médios de VOD obtidos para as diferentes temperaturas (Apêndice C), é fácil ver que os resultados são bastante similares entre eles.

O valor médio de VOD obtido à priori em testes laboratoriais com o óleo C foi de 5345m/s à temperatura ambiente^[16]. As VODs conseguidas para a Marcação CE são ligeiramente superiores, ultrapassando até a própria especificação do produto J (Anexo III).

Visto que a massa volúmica proposta pelos testes laboratoriais com o óleo C ser $G \text{ g/cm}^3$ ^[16], o valor médio presente na Tabela 3.9 ($G+0,01 \text{ g/cm}^3$) é razoável.

Tabela 3.9: Massas volúmicas do produto K

Amostra	T _{explosivo} (°C)	T _{ambiente} (°C)	Massa (g)	Massa volúmica (g/cm ³)	Massa volúmica média (g/cm ³)
1	21,0	27,5	928,5	G+0,01	G+0,01
2			928,0	G+0,01	
3			927,5	G	

3.3. Alteração do óleo na gama Y

A mudança do gásóleo para o óleo C teve como resultado o aumento da viscosidade das emulsões a granel, tendo-se tornado mais difícil a bombagem nos furos.

Foram posteriormente considerados para testar os óleos A e B, visto terem características semelhantes ao gasóleo.

O óleo A é um fluido à base de hidrocarbonetos, não corrosivo, com reduzido teor em aromáticos (<0,5%), baixa volatilidade e um elevado ponto de inflamação.

O óleo B é um óleo nafténico de baixa viscosidade, ponto de escoamento extremamente baixo, alta solvência e com boas propriedades a baixa temperatura.

As descrições técnicas dos óleos A e B podem ser encontradas no Anexo II.

A fim de perceber o impacto da mudança de óleo na viscosidade da matriz e do produto final produto L, foram realizadas produções utilizando a formulação presente no Anexo III, e medidas as respetivas viscosidades.

É importante referir que estes testes foram realizados para o produto L pois este tem uma percentagem de água e uma massa volúmica menores que as do produto K, pelo que a viscosidade do produto é maior, sendo por isso, mais crítico para este produto a mudança de óleo.

Na Tabela 3.10 encontram-se os valores de viscosidade da matriz utilizando o óleo atual, o óleo C, e as duas novas possibilidades de óleo. Comparando com as especificações do produto J (Tabela 3.11), a matriz com o óleo C ultrapassa o limite máximo de viscosidade (40000cP). Já a matriz com o óleo A apresenta um valor abaixo do limite inferior (20000cP). O óleo B é o único que se encontra dentro das especificações.

Tabela 3.10: Características das matrizes de produto L com diferentes óleos

Matriz	Produto L		
Óleo	A	B	C
Viscosidade (cP)	14414	25650	42720
Temperatura (°C)	88,2	88,8	90,2
Massa volúmica (g/cm³)	H+0,01	H+0,03	H+0,02
Temperatura (°C)	75,0	76,5	82,0

Tabela 3.11: Especificações da pré-mistura do produto J

	Pré-mistura do Produto J
Viscosidade a 10 rpm (cP)	30000 ± 10000
Massa volúmica copo (g/cm³)	H ± 0,01

Pelos testes laboratoriais realizados no passado, sabe-se ainda que a matriz de produto L a cerca de 80°C utilizando o gasóleo tem uma viscosidade de 26067cP e para a do produto J o valor é de 23858cP^[16], o que delineia o facto de ser o óleo B que proporciona uma viscosidade mais semelhante.

Em termos de massa volúmica, apenas a matriz com o óleo A se encontra dentro da especificação, sendo que com os outros dois óleos esta é ultrapassada.

Ainda que as viscosidades dos produtos finais não tenham sido medidas com as mesmas rpm que as medições das matrizes, continua a se poder observar na Tabela 3.12 que o produto com o óleo A é o que apresenta menor viscosidade e o óleo C o que apresenta um valor de viscosidade maior.

Tabela 3.12: Viscosidades dos produtos a granel com diferentes óleos

Produto Final	Produto L			Produto J**
Óleo	A	B	C	D
Viscosidade (cP)*	61800	125600	188888	119000
Temperatura (°C)	24,0	23,9	23,7	23,8

*Viscosidades medidas no viscosímetro digital a 3 rpm, com o spindle 64

**Produção industrial

Comparando ainda com o valor do produto J, é de notar que o produto final com a viscosidade mais próxima tem o B como óleo, tal como para a matriz.

3.4. Soluções W

Atualmente para a produção do produto W, é adicionada solução aquosa com o inibidor diretamente na linha de produção à solução oxidante. O controlo desta adição pode ser mais complicado quando for iniciada a produção dos novos produtos produto K e produto L visto que será necessário corrigir a percentagem de água. Com vista a este projeto e a outros possíveis projetos futuros, contactou-se o fornecedor de solução oxidante (empresa W) para perceber se existia a possibilidade do fornecimento de uma solução já com nitrato de amónio e inibidor. Duas amostras, uma comercial e outra experimental, de solução de nitrato de amónio com inibidor com as composições descritas na Tabela 3.13 foram cedidas pela empresa W para testes experimentais. Estas amostras, devido ao seu baixo ponto de cristalização, poderiam ser armazenadas em tanque sem aquecimento o que é uma vantagem significativa em termos de poupança energética.

Tabela 3.13: Composições das soluções A e B

Componentes	Soluções W	
	Solução A (%)	Solução B (%)
NA	50,0	53,4
Água	15,0	28,2
Inibidor	35,0	18,4

As amostras enviadas não têm as especificações corretas para a utilização direta na produção destes dois produtos, mas poderiam ser uma opção para futuras formulações.

Por isso, foram preparadas em laboratório duas matrizes com a formulação apresentada na Tabela 3.14, adicionar sensibilizante para duas massas volúmicas de produto final distintas: X g/cm³ e X+0,08 g/cm³; e testar se o explosivo seria sensível ao reforçador.

Tabela 3.14: Formulação da matriz

Componentes	Intermediários (%)	Matriz (%)
Solução oxidante	Solução A ou Solução B	K
Mistura de óleos	Emulsionante A - X Óleo B – Y	Z

Foi efetuada uma primeira tentativa, juntando a solução A à temperatura ambiente (30°C) e a mistura de óleos a 40°C.

A emulsão não se formou, tendo havido uma separação de fases como se pode observar na Figura 3.21. O que se constatou foi que parte da solução emulsificou, mas, ainda assim, o emulsionante não conseguiu formar a restante emulsão, observando-se na base do copo uma percentagem de solução oxidante.



Figura 3.21: Resultado da primeira tentativa de preparação da matriz com a solução A

Para a segunda tentativa aqueceu-se a solução A na placa até cerca de 60°C, misturando-se posteriormente com a mistura de emulsionante A e óleo B que se encontrava a 45°C. O resultado foi positivo, tendo-se formado uma emulsão.

Repetiu-se ainda o procedimento anterior utilizando a solução B tendo-se também obtido uma emulsão.

Como as amostras das soluções não eram suficientes para os ensaios a realizar, estas foram produzidas juntando inibidor e água à solução oxidante utilizada na produção.

Pela Figura 3.22, há uma notável semelhança entre a matriz formada com a solução A e a matriz obtida com a solução oxidante utilizada na produção, enquanto que a matriz obtida a partir da solução B apresenta uma cor mais esbranquiçada.



Figura 3.22: Matrizes resultantes com as soluções A (esquerda) e B (direita)

Uma justificação para se ter conseguido obter uma emulsão quando se aumentou a temperatura da solução oxidante, é que apenas entre os 65-80 °C, dependendo da percentagem sal/água, todos os sais oxidantes estão em solução pelo que a fase aquosa está totalmente homogênea e pronta a emulsificar

com a fase combustível que, por sua vez, também se torna homogênea com o aumento da temperatura [3].

Na Tabela 3.15 encontram-se algumas características das matrizes obtidas com as amostras e as soluções produzidas.

Tabela 3.15: Características das matrizes obtidas com as amostras e as soluções produzidas, A e B

	Matriz_{solução A}	Matriz_{solução A} produzida	Matriz_{solução B}	Matriz_{solução B} produzida
Viscosidade (cP)	48030	35610	41475	38220
Temperatura (°C)	51,7	54,2	49,6	49,6
Massa volúmica (g/cm³)	1,29	1,30	1,23	1,25
Temperatura (°C)	44,1	51,2	47,3	49,0

As diferenças na viscosidade e massa volúmica observadas podem ser justificadas com perdas durante a produção das soluções e se a solução de nitrato não tiver exatamente a percentagem de água definida na especificação, visto que os cálculos de quantidades a acrescentar foram feitos para esta percentagem de água.

O resumo dos testes de detonação por iniciação ao reforçador encontra-se na Tabela 3.16.

Tabela 3.16: Resultados da sensibilidade ao reforçador dos produtos com as soluções A e B

Massa volúmica (g/cm³)	Formulação A			Formulação B		
	m_{produto}	M_{reforçador}	Detonação	m_{produto}	M_{reforçador}	Detonação
X	829,0	193,0	Não	893,5	210,0	Não
	890,0	198,5	Não	905,0	180,0	-
X+0,08	936,5	182,5	-	957,5	185,0	-
	929,0	181,0	-	936,0	172,5	-

Visto que o explosivo não detonou com a massa volúmica mais baixa, isto é, com mais sensibilizante, não detonaria a uma massa volúmica maior pelo que não se continuaram os testes de detonação.

Na Figura 3.23 é possível observar o que restou dos tubos detonados e conclui-se que apenas detonou o reforçador.



Figura 3.23: Cartuchos restantes de detonações não completas das formulações A (esquerda) e B (direita)

Para o caso da emulsão formada com a solução B, é justificável que não tenha detonado visto que a percentagem de água na emulsão, cerca de Y%, deveria ser menor que 20% para detonar, sendo melhor estar entre os 15-17% ^[4].

Ainda assim, existe um problema comum às duas soluções. O único sal utilizado é o nitrato de amónio e este encontra-se numa quantidade menor que 60% na emulsão final, não sendo suficiente para a tornar num explosivo ^[4].

4. Conclusões

Otimização da Quantidade do sensibilizante A

Pelos resultados obtidos de VOD às diferentes massas volúmicas testadas dos produtos produto X e produto Y, pode-se concluir que ambos já se encontram otimizados em termos de massa volúmica para as suas gamas de VOD. Não é assim possível introduzir uma menor quantidade de A nos produtos e reduzir o custo do produto.

É também possível afirmar a partir dos resultados que à massa volúmica de $X+0,06 \text{ g/cm}^3$ no caso do produto X, e de $X+0,12 \text{ g/cm}^3$ para o produto Y, a quantidade de A introduzida em cada um dos produtos foi inferior à quantidade mínima de A necessária para sensibilizar cada um dos produtos.

Conclui-se ainda que esta quantidade teórica mínima de A necessária para sensibilizar os produtos é a mesma para ambos os produtos explosivos testados, correspondendo a cerca de F% do produto final.

Quanto aos testes realizados com as duas massas volúmicas de A, concluiu-se que aumentado a massa volúmica do sensibilizante A, aumentaria o custo do produto (pelo aumento da quantidade de A a adicionar), sem qualquer benefício.

Concluiu-se ainda que a sensibilidade do explosivo não aumentou como esperado, tendo até a emulsão explosiva ficado insensível a uma massa volúmica inferior.

Novo Fornecedor de Microesferas

Pelos resultados das VODs realizadas com as microesferas C, concluiu-se que o fornecedor Y não é um bom candidato para novo fornecedor. Isto porque a emulsão explosiva torna-se insensível a uma massa volúmica inferior e, para uma mesma massa volúmica, a VOD mostrou-se ser muito inferior.

Nova Referência de A

Quanto à alteração da referência de A, foi concluído que, para se obter os mesmos valores de VOD com a nova referência de A que eram obtidos com a referência atualmente utilizada, é necessário que o explosivo tenha uma massa volúmica mais baixa, isto é, que seja introduzida uma maior quantidade de MBs. Se passar a ser utilizada esta nova referência de A terão de ser alteradas as gamas de especificação dos produtos, havendo ainda um aumento do custo de produção do explosivo visto ser necessário utilizar mais A.

Uma possível solução seria o fornecedor sugerir outra referência alternativa de A ou uma diminuição do preço desta nova referência.

Em último caso, poderá ter de se encontrar um novo fornecedor de MBs.

Produto Z

Pelas VODs com iniciação ao detonador, conclui-se que o explosivo tem melhor desempenho à temperatura ambiente e que as temperaturas negativas são mais desfavoráveis ao desempenho do explosivo.

Os valores médios de VOD com iniciação ao cordão detonante (5g/m PETN) são semelhantes aos obtidos com iniciação ao detonador, podendo-se concluir que o cordão detonante não sofre alterações a temperaturas extremas.

No teste de permanência, concluiu-se o cartucho pode permanecer dentro de um furo até uma semana sem que seja prejudicial para o desempenho do explosivo e, em caso de rotura do cartucho num furo com água pode-se ainda afirmar pelos resultados obtidos pelo teste de resistência à água que o explosivo apresenta resistência à água até pelo menos 5h.

Com os resultados obtidos durante estes testes, foi possível submeter a documentação necessária para pedir a alteração da marcação CE para incluir este novo fornecedor de cordão detonante C com Y g/m de Pentrite. Após análise pelo organismo notificado, este produto foi aprovado e já pode ser comercializado em território Europeu.

Quanto aos vários testes feitos ao produto Z com o cordão de Xg/m a temperaturas baixas, concluiu-se que será melhor este produto não ser utilizado a temperaturas negativas de forma a não comprometer o desempenho do explosivo. Ainda assim não se descobriu a origem do problema.

O cordão de X g/m/m poderá ser utilizado a temperaturas ambientes e até temperaturas altas fora do espaço europeu, onde não é requerido Marcação CE, para escoar o inventário existente na fábrica. De futuro vai-se pedir ao fornecedor para enviar bobines maiores mas com o cordão de Y g/m.

Produto K

Tendo em conta os valores semelhantes de VOD obtidos para as diferentes gamas de temperatura pode-se concluir que a influência da temperatura é desprezável no valor da VOD para o produto K e que o produto pode ser utilizado a baixas e a altas temperaturas sem efeito no seu desempenho.

Tendo ainda em conta os testes laboratoriais que já haviam sido realizados por outros colaboradores Orica, os valores de VODs e massa volúmica obtidos foram considerados razoáveis.

Alteração do Óleo na Gama Y

Dado que a viscosidade da matriz com o óleo C ultrapassa o limite máximo de especificação, à partida faz sentido proceder à sua alteração. O baixo valor obtido com o óleo A (abaixo da especificação) é considerado uma viscosidade aceitável visto que em termos de bombagem, quanto menor a viscosidade melhor pois maior será a produtividade durante o carregamento dos furos. No entanto, se se pretende um produto o mais semelhante possível com o produto J, a aposta será o óleo B.

Soluções W

Tendo em conta os resultados obtidos e as considerações da literatura utilizada, conclui-se que não é possível utilizar as soluções testadas como solução oxidante.

5. Proposta de trabalho futuro

No desenvolvimento dos diferentes projetos, foi possível identificar alguns possíveis ensaios que poderão permitir a obtenção de melhorias nos produtos.

Em relação à nova referência de A, propõe-se um estudo dos impactos da redução da densidade de expansão no desempenho do produto final, com vista ao consumo de A ser menor.

Para o produto Z, pode-se realizar mais testes de forma a compreender a razão pela qual este produto com o cordão com Xg/m, após ter estado sujeito a temperaturas negativas, não fornece valores de VOD.

Quanto às soluções W, sugere-se testar uma mistura da solução oxidante já utilizada na produção com cada uma das soluções com inibidor, de modo a que a percentagem de NA no produto final ultrapasse os 60%. Para o caso da solução B, é ainda necessário reduzir a percentagem de água para menos de 20% na emulsão final.

6. Referências bibliográficas

1. Bernardo P., Chamine H., Galiza A., Gomes C. (2012). Manual do Operador de Produtos Explosivos. 51- 85
2. (1999) National Park Service Handbook. Chapter 2. (https://www.nps.gov/parkhistory/online_books/npsg/explosives/contents.htm) Acessado a 10 de Janeiro de 2018
3. Mahadevan E. (2013). Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany. 113-153
4. Xuguang W. (1991). Emulsion Explosives. 1st edition. Wiley-VSH
5. T. Tadros. Emulsion Science and Technology. (2009). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1-51
6. Meyer R, Kohler J, Homburg A. (2007) Explosives. Sixth, Completely Revised Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
7. Scribd. Reologia. (<https://pt.scribd.com/document/336500591/i-Reologia>). Acessado a 20 de Janeiro de 2018
8. Linkedin. SlideShare. (https://pt.slideshare.net/shahzad_ali27/newtonian-and-non-newtonian-behaviour-of-fluids). Acessado a 20 de Janeiro de 2018
9. Lee J., Persson P. (1990). Detonation Behavior of Emulsion Explosives. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 15 USA, 208-216
10. Orica. Orica Mining Services. ([http:// www.oricamining services.com/](http://www.oricamining services.com/)). Acessado a 18 de Fevereiro de 2018
11. Orica. Relatório de Segurança
12. United Nations. (2011). Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). New York: United Nations.
13. CW. Composites World. (<http://www.compositesworld.com/articles/microspheres-fillers-filled-with-possibilities>) Acessado a 8 de Agosto de 2017
14. ECHA. (<https://echa.europa.eu/pt/regulations/reach/>) Acessado a 15 de Janeiro de 2018
15. MarcacaoCE.UE. (<http://marcacaoce.eu/>) Acessado a 15 de Janeiro de 2018
16. Alves T. (Março 2017). Desenvolvimento de novos produtos explosivos para aplicações subterrâneas e sísmicas. Tese de Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
17. Turcotte R., Underwood B. (2001). Compression-Ignition Hazards in Explosives Pumping Operations, 2 - 15
18. Orica. Briefing Note on Reactive Ground. (https://www.oricamining services.com/uploads/Briefing_Note_Reactive_Ground_Vers_6.pdf). Acessado a 20 de Julho de 2017

7. Apêndices

7.1. Apêndice A - Resultados das alterações a nível do sensibilizante

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

7.2. Apêndice B - Resultados da marcação CE do produto Z

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

7.3. Apêndice C - Resultados da marcação CE do produto K

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

8. Anexos

8.1. Anexo I - Procedimentos internos

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

8.2. Anexo II - Fichas técnicas dos produtos

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

8.3. Anexo III - Fichas de especificação dos produtos

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)